

**Kinetik der Oxydation von Kupfer
im Temperaturbereich zwischen 300 °C und 600 °C
an Hand gleichzeitiger
Gewichts- und Suszeptibilitätsmessungen**

von
Johannes Heller
aus
Tetschen



Digitized by the Internet Archive
in 2026

**Kinetik der Oxydation von Kupfer
im Temperaturbereich zwischen 300 °C und 600 °C
an Hand gleichzeitiger
Gewichts- und Suszeptibilitätsmessungen**

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt
von
Johannes Heller
aus
Tetschen

Als Dissertation genehmigt von der
Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 24. 7. 1968

Dekan: Prof. Dr. W. Haupt
Erstberichterstatter: Prof. Dr. W. Jaenicke
Zweitberichterstatter: Prof. Dr. K. Brodersen

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 1963 bis April 1968 im Institut für Physikalische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg ausgeführt.

Mein herzlicher Dank gilt Herrn Professor Dr. W. Jaenicke für die Themenstellung. Ihm und den Mitarbeitern des Instituts danke ich für viele anregende Diskussionen.

An dieser Stelle danke ich auch dem Bundeswirtschaftsministerium, das im Rahmen des Forschungsprogramms "Korrosion" Personal- und Sachmittel für diese Arbeit zu Verfügung stellte.

Inhaltsverzeichnis

1.	Problemstellung	5
2.	Überblick über Bisheriges	
2.1	Die Kupferoxide - Stöchiometrie, Magnetismus	6
2.2	Adsorption, Chemisorption	8
2.3	Keimbildung, Keimwachstum	9
2.4	Schichtwachstum und Anlaufgesetze	10
2.5	Der Temperaturbereich von 300°C bis 600°C	12
3.	Experimentelles	
3.1	Meßmethode	14
3.2	Die Apparatur(mechanischer Teil)	15
3.3	Kompensation und Justierung der Waage	22
3.4	Die Regelung	26
3.5	Dimensionierung der Probe	28
3.6	Eichung der Waage	30
3.7	Fehlereinflüsse	35
3.8	Versuchsdurchführung	39
3.9	Die verwendeten Proben	41
4.	Auswertung	43
5.	Meßergebnisse	45
6.	Diskussion	57
7.	H ₂ -Reduktion von Oxidschichten	75
8.	Zusammenfassung	84

1. Problemstellung

Die Oxydation von Kupfer im Temperaturbereich von 300°C bis 600°C ist besonders durch das Wachstum zweier Deckschichten aus Cu_2O und CuO charakterisiert. Obwohl die Bruttoreaktion von Kupfer mit Sauerstoff vielfach untersucht wurde, konnten die unmittelbaren Zusammenhänge zwischen Reaktionskinetik und Schichtzusammensetzung bisher nur unbefriedigend geklärt werden, da die experimentellen Methoden, nach denen die Zusammensetzung der Oxidschichten bestimmt wurde, entweder zu ungenau waren oder sich erst am Ende der Reaktion und meist unter Zerstörung der Schicht anwenden ließen. Auf Grund verschiedener Suszeptibilität der beiden Kupferoxide kann an Hand von Suszeptibilitäts- und Gewichtsmessungen quantitativ zwischen Cu_2O und CuO unterschieden werden, so daß derartige Messungen an oxydierenden Kupferproben den Zusammenhang zwischen Reaktionskinetik und Schichtzusammensetzung aufzuhellen versprechen.

In einer vorangehenden Arbeit, in der die Oxydation von Kupferpulver bei 90°C untersucht wurde (1), fand eine Meßmethode Verwendung, die an zwei gleichbehandelten Proben Messungen von Gewicht und Suszeptibilität gestattete. Da die thermische Behandlung der Proben jedoch nicht im Magnetfeld erfolgen konnte, war das Verfahren darauf angewiesen, die Messungen in gewissen Reaktionsetappen diskontinuierlich auszuführen, wobei der Reaktionszustand eingefroren werden mußte.

Die Aufgabe dieser Arbeit sollte es sein, das Meßverfahren der vorhergehenden Arbeit weiterzuentwickeln, so daß an einer Blechprobe kontinuierliche Messungen von Gewicht und Suszeptibilität während der Oxydation

bei höheren Temperaturen möglich waren, und damit die Oxydation von Kupfer im Temperaturbereich von 300°C bis 600°C zu untersuchen.

2. Überblick

2.1 Die Kupferoxide - Stöchiometrie, Magnetismus

Cu_2O und CuO sind Oxide mit überwiegend kovalenter Bindungsstruktur, was sich deutlich in der elektrischen Leitfähigkeit ausdrückt: Beide Oxide sind Halbleiter mit überwiegendem Anteil der Elektronen an der elektrischen Leitfähigkeit. Die Ionenleitfähigkeit beträgt selbst bei Temperaturen von 800°C noch weniger als 10^{-3} (2). Cu_2O ist Defektelektronenhalbleiter (3), (4) und neigt dazu, in Form von Cu^+ -Lücken einen Überschuß an Sauerstoff aufzunehmen. Die Bildung von Kationenlücken ist mit einer Aktivierungsenergie von 21,7 kcal/Mol und einer positiven Entropie von 12,1 cl/Mol verbunden, die in erster Linie für die Fehlstruktur von Cu_2O verantwortlich ist (5). Der Grad dieser Fehlordnung erreicht bei 1000°C die Größenordnung von 10^{-3} (5), (6). Es wird jedoch von noch stärker fehlgeordneten Cu_2O -Phasen bei Temperaturen von 0°C bis 200°C berichtet: Wieder und Czanderna fanden an oxydierten Cu-Aufdampfschichten eine Oxidzusammensetzung der Formel $\text{CuO}_{0,67}$, die sie als grobe Defektstruktur von Cu_2O identifizierten, so daß im Gitter jedes vierte Cu-Atom fehlt. (7). Es handelt sich dabei offenbar um eine Übergangsstruktur zwischen Cu_2O und CuO (8). Andere Autoren leiteten aus ihren Experimenten die Existenz von Aggregaten von zwei oder mehr Kupferionenleerstellen in Cu_2O ab (9). O'Keeffe und Stone sahen darin eine Vorstufe zur inneren Keimbildung von CuO in Cu_2O (10). Von den beiden Oxiden des Kupfers ist CuO weniger untersucht worden. Es ist ein

Eigenhalbleiter und praktisch stöchiometrisch zusammengesetzt (11). Während im Cu_2O die Fehlordnung hauptsächlich durch Leerstellen im Kationengitter bedingt ist, befindet sich im CuO außerdem Kupfer auf Zwischengitterplätzen. Sein genauer Fehlordnungstyp scheint jedoch noch ungeklärt.

Die Fehlordnung der beiden Kupferoxide bildet die Grundlage für die heterogene Reaktion von Kupfer mit Sauerstoff: Über Gitterlücken und Plätze im Zwischengitter wandern die Reaktionspartner in Form von Ionen und Elektronen durch die sie trennende Oxidschicht. Während bei tieferen Temperaturen die Gitter der Anionen als starr anzunehmen sind, scheint bei 1000°C auch der Sauerstoff eine gewisse Beweglichkeit in der Oxidschicht zu besitzen (12), (13). Die treibenden Faktoren des Oxydationsvorganges sind durch Phasengrenzreaktionen und elektrische Felder bedingte Gefälle des elektrochemischen Potentials, die zu Strömen der Reaktionspartner durch die Oxidschicht führen.

Der teilweise Ionencharakter der Oxide des Kupfers drückt sich neben dem geringen Anteil der Ionen an der elektrischen Leitfähigkeit auch im magnetischen Verhalten dieser Kristalle aus. Cu_2O ist diamagnetisch, was einer abgeschlossenen $3d^{10}$ -Konfiguration der Elektronen entspricht. In CuO kommt allerdings schon nicht mehr der volle Beitrag des magnetischen Moments der zweiwertigen Cu-Ionen zur Geltung, da eine starke Wechselwirkung der Cu^{++} -Ionen untereinander besteht: CuO ist antiferromagnetisch. Gegenüber einer Suszeptibilität von $18,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ von Salzen 2-wertiger Kupferionen bei Zimmertemperatur beträgt die Suszeptibilität von CuO etwa $3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ und verläuft mit steigender Temperatur über ein breites Maximum bei

300°C von etwa $3,3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$. Neben einer Wechselwirkung nächstbenachbarter Cu^{++} -Ionen muß in CuO noch eine weitreichendere Wechselwirkung über ein Sauerstoffion wirksam sein, wie O'Keeffe und Stone aus dem Temperaturverlauf der Suszeptibilität bei tiefen Temperaturen schlossen (14). Die starken Fehlstrukturen in Cu_2O zeigen gegenüber reinem CuO entsprechender Konzentration eine höhere Suszeptibilität und schwach paramagnetisches Verhalten, woraus folgt, daß die Wechselwirkung der Cu^{++} -Ionen untereinander noch schwächer ist, als im vollausgebildeten CuO -Gitter (10), (15).

2.2 Adsorption und Chemisorption

Die ersten Schritte der Reaktion von Cu mit Sauerstoff sind Adsorptions- und Chemisorptionsprozesse, sofern die Temperatur nicht unter einer gewissen, allerdings tiefen Schranke liegt (25°K), unterhalb der keine Reaktion stattfindet (16). Das aus der Gasphase auf die Metallfläche treffende O_2 -Molekül geht nach einer lockeren, physikalischen eine starke chemische Bindung ein. Messungen des Bedeckungsgrades von O_2 -Adsorptionsschichten ergaben, daß die Adsorption bevorzugt auf glatten Flächen niederer Indizierung stattfindet (17). An verschiedenen Übergangselementen konnte gezeigt werden, daß die adsorbierte Menge O proportional der Zahl der ungepaarten d-Elektronen der betreffenden Elemente ist (18), was für die Natur der chemischen Bindung spricht: sie besteht in einer Elektronenaufnahme aus dem Metall. Der Prozess der Adsorption und Chemisorption wiederholt sich beim Fortschreiten der Oxydation ständig an den frisch erzeugten Oxidoberflächen. Die verschiedenen Phasen der Adsorption sind im Zusammenhang mit den Halbleiter- und katalytischen Eigenschaften von Kupfer- und Kupferoxid-

oberflächen untersucht worden. (19), (20), wonach verschiedene Formen molekularen und atomaren chemisorbierten Sauerstoffs möglich sind. Dem Chemisorptionsprozess folgt der elementarste Schritt der Oxydation: die Inkorporation des Sauerstoffs. Der zunächst in irgendwelcher Form chemisorbierte Sauerstoff dissoziiert in Atome, die sich an Stellen der Oxidoberfläche begeben, die regulären Gitterplätzen des Sauerstoffionengitters entsprechen. Damit ist virtuell das Kationengitter in Form von Leerstellen aufgebaut, die von benachbarten Cu-Ionen besetzt werden.

2.3 Keimbildung und Keimwachstum

Während der eben beschriebene Prozess das Wachstum bereits vorhandener Oxidschichten beschreibt, wird das erste Wachstum von Oxidkristallen auf einer Metallfläche noch durch andere Vorgänge bestimmt: Die Lösung von Sauerstoff im Metall und die Keimbildung der betreffenden Oxidphase. Der Keimbildungsprozess ist als Übersättigungserscheinung im Metall aufzufassen, wobei sich aus der Metall-Sauerstofflösung kleine Kristallite ausscheiden (21). Die unmittelbar erste Phase der Oxydation ist also ein diskontinuierlicher Prozess; das reguläre Oxidgitter auf der Metallfläche besteht nur in einzelnen Oxidkeimen, zwischen denen ein mehr oder weniger amorpher Film existiert (22). Oxidkeime erscheinen bevorzugt an Gitterfehlern (23), (24), Keime von Cu_2O auf Cu-Einkristallen werden bevorzugt an (111)- und (100)- Polen beobachtet (21).

Auf glatten Flächen wachsen die Oxidkeime vorzugsweise in tangentialer Richtung zur Oberfläche, wobei die Oberflächendiffusion von Sauerstoff wirksam wird (25), (26).

Jeder Oxidkeim hat um sich herum ein Einzugsfeld auf der Oberfläche, aus dem er sein Wachstum bestreitet. Bei schneller Diffusion ist das Einzugsfeld um die Oxidkeime größer, so daß größere aber weniger Oxidkeime entstehen. Da die Diffusionsgeschwindigkeit auf verschiedenen Kristallflächen variiert, resultiert daraus eine verschiedene Dichte und Größe von Oxidkeimen auf den einzelnen Kristallflächen. Aus der Tatsache, daß beim Wachstum der Oxidkeime die Wanderung von Sauerstoff über die Oberfläche eine Rolle spielt, folgt, daß der Aufbau des Oxidgitters an bevorzugten Stellen, etwa an den Kanten der Oxidkeime mit der Unterlage erfolgt. Ebenso wird das Wachstum von Keimen entlang von Gitterfehlern beobachtet (24).

2.4 Schichtwachstum und Anlaufgesetze

Dem ersten Keimbildungsprozess folgt ein Ausbreiten des Oxids über die gesamte Metallfläche zu einem zusammenhängenden Film, der zunächst jedoch in Abhängigkeit von der Metallunterlage starke Anisotropien aufweisen kann. Bei Temperaturen bis zu 500°C wächst das Oxid auf einer (100)-Fläche von Cu am schnellsten (27), bei höheren Temperaturen jedoch scheint das Wachstum isotroper zu werden (28). Zur weiteren Oxidschichtbildung müssen die beiden Reaktionspartner Cu und O₂ durch die von ihnen aufgebaute Schicht hindurchgelangen, was zu verschiedenen Mechanismen Anlaß gibt. In einer glatten Schicht bleibt nur der schon genannte Weg, nämlich die Diffusion durch das Oxidgitter. Der auf Diffusionsströmen beruhende Mechanismus ist von Wagner behandelt worden und führt auf ein parabolisches Zeitgesetz der Form

$$x^2 = kt \quad (x = \text{Oxidschichtdicke, } t = \text{Zeit}) \quad (29).$$

Gefälle des elektrischen Potentials werden durch die Flächenladung chemisorbierten Sauerstoffs und durch das Auftreten von Raumladungen innerhalb der Schicht verursacht. Da Raumladungen durch unterschiedliche Beweglichkeit der verschiedenen geladenen Teilchen hervorgerufen werden und Potentialgefälle über die Schicht umgekehrt proportional zur Schichtdicke sind, sind Mechanismen, die elektrische Potentialgefälle zur Ursache haben, an dünnen Schichten und hauptsächlich bei tieferen Temperaturen anzutreffen, wo sich die verschiedene Beweglichkeit stärker bemerkbar macht. Die quantitativen Überlegungen für solche Vorgänge gehen auf Cabrera und Mott zurück (30) und wurden von Hauffe und Ilchner (31) und Grimley und Trapnell (32) verfeinert. Die daraus resultierenden Zeitgesetze von der Form

$$x^n = kt \quad (n > 2) \quad x = x_0 \ln(at+b) \quad x_0/x = k - \ln t / \tau$$

ergeben einen Verlauf, wobei die Schichtdicke im Vergleich zum parabolischen Zeitgesetz zunächst rascher, später aber langsamer zunimmt. Die verschiedenen Zeitgesetze und die zugrunde liegenden Mechanismen werden im Zusammenhang bei Hauffe (11) oder Kubaschewski und Hopkins (33) diskutiert.

Die Zuordnung eines bestimmten Mechanismus zu einem gegebenen Zeitgesetz ist nicht eindeutig: So ergibt sich aus dem parabolischen Anlaufgesetz unter Berücksichtigung von Rekristallisationserscheinungen in der Schicht ein kubisches Gesetz (34). Porenbildung z.B. im Zusammenhang mit mechanischen Spannungen, kann zu einer logarithmischen Abhängigkeit führen (35), (36). In vielen Fällen läßt sich der Oxydationsvorgang nicht durch ein einziges Zeitgesetz darstellen: So tritt oft zu den bisher angegebenen Gleichungen noch ein additives Glied oder eine lineare Funktion der Zeit hinzu, was auf Inkubationsperioden oder Phasengrenzreaktionen schließen läßt. Der Ideal-

fall glatter Schichten trifft im allgemeinen nur für kleine Oberflächen zu. In der Praxis besitzen die verwendeten Metallproben je nach Vorbehandlung eine raue Oberfläche, die ein Mehrfaches der geometrischen Oberfläche betragen kann, und eine mehr oder weniger grobe Kornstruktur, für die die unter idealen Bedingungen abgeleiteten Gesetze nur bedingt gelten. Die gegebenen Oberflächenverhältnisse wirken sich in erster Linie auf den Anfang der Reaktion aus. Die raue und gestörte Oberfläche beschleunigt die Sauerstoffsorption, die Keimbildung und das Keimwachstum, so daß der Anfang der Oxydation insgesamt schneller verläuft. Die polykristalline Struktur der Unterlage beeinflußt aber den Oxydationsvorgang noch in anderer Weise. Da die Orientierung der Kristallflächen des ersten wachsenden Oxids mit der Orientierung der Metallunterlage eng zusammenhängt (37), wachsen auf polykristallinen Cu-Oberflächen polykristalline Oxidfilme. In einem polykristallinen Film können aber Korngrenzen- und Oberflächendiffusion, denen im Vergleich zur Volumendiffusion kleinere Aktivierungsenergien zu Grunde liegen (38), die Diffusionsgeschwindigkeit der Reaktionspartner erhöhen. Die zuletzt beschriebenen Vorgänge werden hauptsächlich den Reaktionsanfang beeinflussen und an dickeren Schichten weniger ins Gewicht fallen.

2.5 Der Temperaturbereich von 300°C bis 600°C

Die oben genannten Zeitgesetze werden bei der Oxydation von Kupfer sämtlich angetroffen: Im Temperaturbereich $< 200^{\circ}\text{C}$ dominieren das logarithmische und das invers-logarithmische Gesetz. Nach höheren Temperaturen zu schließt sich das kubische Zeitgesetz an, das von etwa 600°C ab durch das parabolische Zeitgesetz allerdings oft mit additiver Konstante abgelöst wird (27). Das

Übergangsgebiet vom kubischen zum parabolischen Zeitgesetz, etwa der Temperaturbereich von 300°C bis 550°C , zeichnet sich durch unregelmäßiges Schichtwachstum aus. Das Zeitverhalten wird oft durch Potenzgesetze mit Exponenten zwischen 2 und 3 angegeben (39), (40), ist aber meist nicht durch ein einziges Gesetz zu beschreiben (41). In diesem Temperaturbereich sind die entstehenden Oxidschichten wenig plastisch, was während der Oxydation zu mechanischen Spannungen führt (36). Die spröden Schichten bilden Poren und Risse, lösen sich von der Metallunterlage (42), wodurch die Reaktionskinetik kompliziert wird. In dem genannten Temperaturbereich macht sich noch ein weiterer Einfluß auf die Oxydation bemerkbar: Das Wachstum beider Oxidphasen Cu_2O und CuO . Während bei höheren und tieferen Temperaturen der Anteil von CuO gegenüber dem Anteil von Cu_2O gering ist, wachsen im Bereich von 300°C bis 600°C Schichten, die bis zu 100 % CuO enthalten, wie von Tylecote bei 500°C gefunden wurde (43). Dabei verläuft der CuO -Gehalt während der Oxydation oft über ein Maximum. Nach Valensi (44) soll das Verhältnis von CuO und Cu_2O in einer Oxidschicht unabhängig von der Zeit lediglich eine Funktion der Temperatur sein, das mit abnehmender Temperatur zunimmt und unterhalb von 500°C $\geq 80\%$ ist. Andere Autoren fanden jedoch ein allmähliches Ansteigen des CuO -Gehaltes mit der Oxydationsdauer (45), (46), und insgesamt weniger CuO in der Oxidschicht. Daß das Wachstum von CuO den Reaktionsmechanismus beeinflusst, wurde von Tylecote ausgesprochen (39), der als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Oxydation im mittleren Temperaturbereich die Diffusion von Sauerstoff und Kupfermetall durch die CuO -Schicht annahm. Bouillon und Schrick stellten bei ihren Experimenten eine temperaturabhängige kritische Geschwindigkeit der Oxydation fest, oberhalb dieser kein CuO in der Oxidschicht angetroffen wurde (47).

Die bisher meistens verwendeten experimentellen Methoden zur Untersuchung der Zusammensetzung einer Oxidschicht beruhten entweder darauf, die Schicht nach beendigter Reaktion zu analysieren, oder aber an Hand von Röntgenstrahl- oder Elektronenbeugung über die Struktur der Oxidschicht entsprechende Aussagen zu machen. Nach der ersten Methode ist eine große Anzahl von gleichverlaufenden Experimenten nötig, um die Kinetik des Vorgangs zu analysieren, was zu großen Fehlern führt. Die quantitativen Aussagen der zweiten Methode sind von vornherein geringer und nehmen mit zunehmender Schichtdicke ab. Suszeptibilitätsmessungen sind in diesem Zusammenhang von Fensham zu Adsorptionsuntersuchungen bei Zimmertemperatur verwendet worden (48), (19). An Hand von Suszeptibilitätsmessungen untersuchten O'Keefe und Stone die Stöchiometrie verschieden oxydierter Pulverproben (10), Wieder und Czanderna klärten damit Strukturen von oxydierten Cu-Aufdampfschichten auf (15), und schließlich fand die Methode der Suszeptibilitätsmessung - wie eingangs erwähnt - bei kinetischen Experimenten an Kupferpulver bei 90°C Verwendung.

3. Experimentelles

3.1 Meßmethode

Das Meßverfahren der vorliegenden Arbeit bestand darin, Massen- und Suszeptibilitätsänderung einer oxydierenden Cu-Probe in Abhängigkeit von der Zeit kontinuierlich zu bestimmen. Die Masse wurde aus dem Gewicht der Probe bestimmt, die Suszeptibilitätsmessung geschah nach Gouy (49), wobei die Kraft gemessen wird, die eine zylindrische Probe in einem inhomogenen Magnetfeld erfährt. Um beide Kräfte unabhängig voneinander bestimmen zu können,

wurden in einer Apparatur eine gravimetrische Waage und eine Torsionswaage so kombiniert, daß ein Waagebalken durch das Gewicht in vertikaler Richtung und durch die magnetische Kraft in horizontaler Richtung ausgelenkt werden konnte. Die Messung bestand in einer Nullmethode, wobei zwei Regelkreise dafür sorgten, daß die Auslenkungen des Waagebalkens aus einer vorgegebenen Stellung rückgängig gemacht wurden. Die Steuergrößen waren direkt proportional den zu messenden Kräften und konnten als Funktion der Zeit geschrieben werden.

3.2 Die Apparatur (mechanischer Teil)

Die Anordnung des in der Vertikalen und Horizontalen beweglichen Waagebalkens geht aus Abb.1 hervor. Die zweidimensionale Beweglichkeit wurde dadurch erreicht, daß das Lager, welches die Vertikalbewegung des Waagebalkens festlegte, an einem Torsionsfaden aufgehängt war, so daß es Drehschwingungen um die Fadenachse ausführen konnte. Der Torsionsfaden Q aus Quarz hatte lediglich die Aufgabe, die Drehachse der Horizontalbewegung festzulegen und war in seinen Dimensionen so bemessen, daß die Rückstellmomente bei maximal nötiger Torsion unter den Momenten lagen, die durch die kleinsten zu messenden magnetischen Kräfte ausgeübt wurden. Bei der Kleinheit der magnetischen Kräfte war die Stabilität dieser Drehachse durch den unter seiner Belastung gespannten Torsionsfaden gewährleistet, der vor Pendelbewegungen dadurch bewahrt wurde, daß eine vom Lager des Waagebalkens in der Fadenachse nach unten führende ruderförmige Verlängerung in ein Ölbad eintauchte. Diese Konstruktion bewirkte gleichzeitig eine Dämpfung D der Drehbewegung. Die Verlängerung hatte im

Die zylindrische Probe P befand sich am längeren Ende des Waagebalkens an einem seitlichen Ausleger, der lang genug war, um in die Mitte eines 15 cm langen Ofens zwischen den Polen eines Permanentmagneten zu ragen. Die Probenhalterung aus Quarz hatte je nach Art der verwendeten Proben eine spezielle Gestalt und konnte in eine Passung am Waagebalken eingesetzt werden. Der Hebelarm des Waagebalkens in Bezug auf die angreifende magnetische Kraft und das Gewicht betrug 16 cm. Für die Balance des Systems sorgten das bewegliche Gegengewicht G1 am kürzeren Ende des Waagebalkens und das an einem zweiten Auslegearm ebenfalls beweglich montierte Gewicht G2, das die Momente um die Längsachse des Waagebalkens kompensierte. Die Stellung des Waagebalkens und die Balancierung des gesamten Systems wurde durch die Spiegel S1 und S2 und entsprechende Lichtzeiger kontrolliert. Die Labilität der Vertikalbewegung der Waage konnte durch ein weiteres Gewicht G3 am Waagebalken, das in senkrechter Richtung zu bewegen war, geregelt werden.

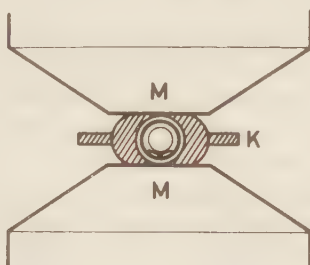
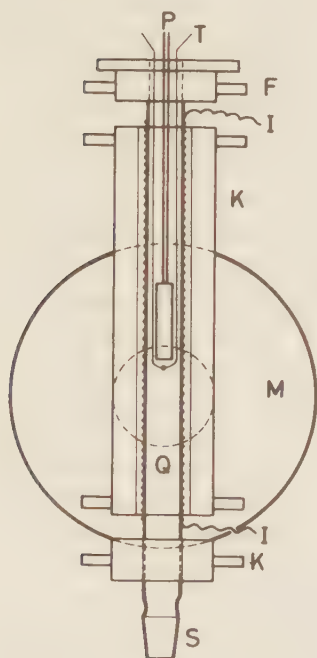
Die Nullmethode des Meßverfahrens erforderte, daß den Änderungen von Gewicht und magnetischer Kraft entsprechende Kompensationskräfte entgegengesetzt wurden. Dies geschah durch die Anordnung der festmontierten Spulen 1 bis 6 und der Permanentmagnete K, die an Seitenarmen des Waagebalkens nach Abb.1 befestigt waren. Die Spulen 1, 2, 5 und 6 kompensierten die Suszeptibilitätsänderungen, die Spulen 3 und 4 die Änderungen des Gewichts. Da bei Gewichtsänderung der Probe Schwerpunktsverschiebungen und Momente um die Achse des Waagebalkens auftreten konnten, mußte die Gewichtskompensation auf der Verbindungslinie von Probenschwerpunkt und Schwerpunkt des Gesamtsystems stattfinden (= gestrichelte Linie im Grundriß von Abb.1). Durch Einstellen bestimmter Spulenströme, sorgten die zwischen

den Magnetfeldern der Spulen und den Permanentmagneten K wirksamen Kräfte für definierte Auslenkungen des Waagebalkens in horizontaler oder vertikaler Richtung. Diese Auslenkungen wurden durch einen 2,5 m langen Lichtzeiger, einer Abbildung zweier zueinander senkrechter Spalte, sichtbar gemacht. Eine Arretierung der Waage bewirkten zwei profilierte Stempel, die den Waagebalken gegen gefederte Ausschläge hoben.

Die einzelnen Teile der Waage bestanden, soweit bisher nicht anders erwähnt, bis auf die Messinggewichte G1, G2, G3 aus Aluminium und dünnwandigen Glasrohren, die mit einem Zweikomponentenkleber verkittet waren. Sämtliche Verbindungsstellen zwischen Metall und Glas wurden bei 120°C gehärtet und in ihrer Oberfläche nach außen klein gehalten, so daß die Gasabgabe der Klebestellen auf ein Minimum herabgesetzt war. Die Wandung der Glasrohre war mehrfach durchbohrt, um zwischen dem Inneren eines Rohres und seinem Äußeren keine Druckunterschiede entstehen zu lassen, die zu elastischen Verformungen führen konnten. Insgesamt betrug die am Quarzfaden hängende Last etwa 16 pd bei einer maximalen Probenmasse von 2 g.

Das ganze bewegliche System befand sich in einem an eine Vakuumapparatur angeschlossenen Gehäuse aus Glas, wobei Schliffe und Flansche für die Zugänglichkeit zu entsprechenden Teilen der Waage sorgten; die Spulen blieben außerhalb dieser Glasapparatur. Der Teil, in dem sich die Probe befand, war als Ofen ausgebildet (Abb.2) und besorgte die thermische Behandlung der Probe während des Versuchs. Ein spiralenförmig eingekerbtes Quarzrohr Q von 13 mm innerer Weite trug auf die Länge von 15 cm eine Heizwicklung I aus nicht ferromagnetischem Material. Konzentrisch dazu war ein Kupferrohr von 1 mm

Wandstärke und 20 mm Außendurchmesser angebracht, das durch seitlich aufgelötete Taschen zum Wasserkühler ausgebildet war, der ohne Spielraum zwischen die Pole des Permanentmagneten M paßte. Zwischen Kühler und Ofen



- M = Magnet
- K = Kühler
- F = gekühlter Flansch
- I = Heizwicklung
- Q = Quarzrohrföfen
- P = Probenhalterung+Probe
- T = Thermoelement

Abb.2 Längs- und Querschnitt durch den Ofen

befand sich so eine Luftschicht von ca. 1 mm Dicke. Den Anschluß an die Glasapparatur bildete ein auf das Quarzrohr aufge kitteter und wiederum zum Kühler ausgebildeter Messingflansch F, dem sich symmetrisch zur Ofenmitte am anderen Ende des Quarzrohres ein Kühler K2 gleicher Ausmaße gegenüber befand. Die so angeordneten Kühler hatten die Aufgabe, den Wärmefluß vom Ofen zu den übrigen Teilen der Apparatur zu unterbinden. Sie wurden während aller

Messungen mit thermostatiertem Wasser von 30°C gespeist. Die Kühlleistung erwies sich als ausreichend, so daß bei allen Oxydationsversuchen die Erwärmung des Wassers beim Durchfließen der Kühler höchstens 1°C betrug. Die Geometrie des Ofens und die Gegenwirkung von Heizung und Kühlung sorgten dafür, daß die örtlichen Temperaturschwankungen im Bereich der 3 cm langen Probe bei 500°C und Luftfüllung weniger als 5°C betrugen. Innerhalb der Proben, die meistens aus einem Stück Kupferblech bestanden, dürften infolge der guten Wärmeleitfähigkeit von Kupfer die Temperaturschwankungen noch geringer gewesen sein. Die örtliche Konstanz der Temperatur drückte sich auch sichtbar in der Homogenität der Oxidschichten bei Probeversuchen aus. Die Ofentemperatur wurde bei allen Versuchen durch einen Thermostaten, der über ein Thermoelement aus Pt/Pt-Rh gesteuert wurde, innerhalb von 1°C konstant gehalten, wobei die Periode der Temperaturregelung im Mittel 25 Sek. betrug. Die Temperatur von 500°C erreichte der Ofen bei einer Leistung von etwa 200 Watt. Der Schliff S des Rohrofens wurde durch einen Glaskolben abgeschlossen, dessen Volumen groß gegen das Volumen des Ofens war. Dies diente dazu, bei Oxydationsversuchen unter kleinem Druck einseitige, durch den Sauerstoffverbrauch der Probe entstehende Druckgefälle abzuschwächen.

Für die Suszeptibilitätsmessungen stand ein Permanentmagnet mit konischen Polschuhen zur Verfügung, dessen maximale Feldstärke bei einem Polabstand von 2 cm 8000 Gauss betrug. Bei der Anordnung des Magneten machte sich der Einfluß des Streufeldes auf die Permanentmagnete K der Waagekompensation bemerkbar. Eine doppelte Abschirmung aus Eisenblech sorgte jedoch dafür, daß dieser Einfluß so stark herabgesetzt wurde, daß er die Messungen nicht störte. Zum Auswechseln der Probe konnte

der Magnet auf einem Schienenwagen entfernt werden.

Die bisher beschriebene Anordnung, Waage und Magnet, befand sich in einem größeren, als Luftthermostat ausgebildeten Gehäuse, dessen Temperatur wie das Wasserbad der Ofenkühlung bei 30°C auf $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$ konstant gehalten wurde. Die Glasoberfläche des Waagegehäuses war vor elektrischen Aufladungen durch Staubteilchen, die im Thermostaten zirkulierten, durch ein geerdetes Maschengitter aus Messing geschützt.

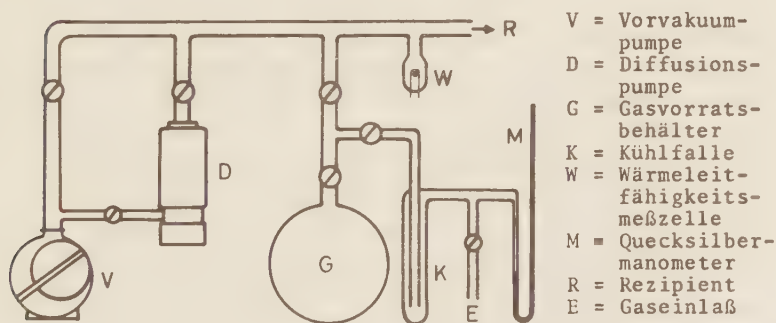


Abb.3 Vakuumapparatur

Das Gehäuse der Waage bildete einen Teil einer Vakuumapparatur, die in Abb.3 wiedergegeben ist. Eine Rotationspumpe und eine Öldiffusionspumpe erreichten hintereinandergeschaltet ein Vakuum von 2 bis $5 \cdot 10^{-5}$ Torr. Die bei den Versuchen verwendeten Gase O_2 , H_2 , N_2 gelangten über den Ansatz E in die Apparatur, wobei sie in der mit flüssiger Luft betriebenen Kühlfalle K von kondensierbaren Verunreinigungen befreit wurden. Sollte ein rascher Wechsel zweier Gase vorgenommen werden, so diente das Gefäß G als Vorratsbehälter für das folgende Gas, mit dem der Rezipient gefüllt werden sollte. Bei bekanntem Gas-

druck im Behälter G und bekanntem Verdünnungsverhältnis konnte, nachdem der Rezipient evakuiert war, rasch ein definierter Druck eingestellt werden. Zur Druckmessung standen das Quecksilbermanometer M, eine Wärmeleitfähigkeitszelle W und eine Ionisationsmeßröhre für Bereiche $<10^{-2}$ Torr zur Verfügung. Die letzte Zelle befand sich unmittelbar am Waagegehäuse.

3.3 Kompensation und Justierung der Waage

Die Nullmethode der Messung von Gewicht und magnetischer Kraft verlangte, daß der Waagebalken in seiner Nullstellung austariert war. Dies wurde beim Gewicht grob durch die Ausgleichsgewichte G1 und G2 besorgt, die Feintarierung übernahmen die Spulen 3 und 4. Aus Stabilitätsgründen mußten alle Spulenströme so gepolt sein, daß die entsprechenden Permanentmagnete K Abstoßung erfuhren. Gegebenen Spulenströmen x_3 und x_4 entsprach so eine bestimmte vertikale Stellung des Waagebalkens. Die Grobtarierung der magnetischen Kraft bewirkten die Spulen 5 und 6, die Feintarierung die Spulen 1 und 2. Sämtliche Spulen hatten einen ohmschen Widerstand von 500Ω und wurden aus der gleichen Spannungsquelle gespeist, einem niederohmigen Gleichspannungsnetzgerät, dessen Spannung auf 0,1 % konstant war. Die Stromversorgung jeder Spule geschah über ein 10-fach-Wendelpotentiometer (100Ω , 5 Watt) gemäß dem dickausgezogenen Teil in Abb.4. Die zu den Kompensationsspulen S gehörenden 6 Potentiometer P waren parallel an die Spannungsquelle von 10 Volt angeschlossen. Durch manuelle Betätigung der Potentiometer konnte die Waage also in eine vorgegebene Stellung gebracht werden. Es zeigte sich, daß die Grobtarierung während ganzer Versuchsreihen nicht geändert zu werden brauchte, so daß die

Gewichte G1 und G2 und die Potentiometer P5 und P6 konstant eingestellt blieben.

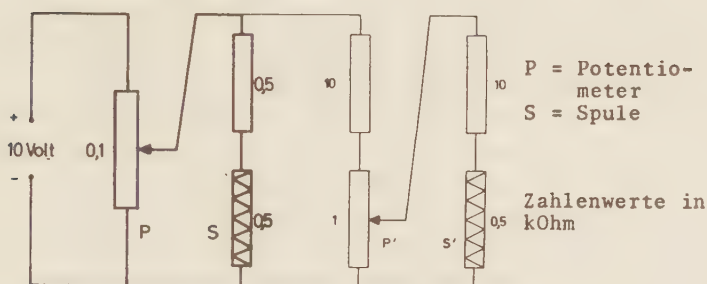


Abb. 4 Schaltbild der Kompensationsspulen

Die Kraft, die auf einen Kompensationsmagneten K im Feld seiner Spule wirkt, läßt sich schreiben $K = a \cdot x$, wobei x den Spulenstrom bezeichnet und a eine Funktion des Ortes und des Magnetfeldes der Spule ist. Die Abhängigkeit vom Magnetfeld ist durch die Magnetisierung der Permanentmagnete K gegeben. Bei entsprechend großer Koerzitivkraft der magnetischen Materialien und kleinen Spulenfeldern, ist die Magnetisierung der Permanentmagnete jedoch konstant gleich ihrer Remanenz, was in dieser Anordnung zutrifft. Bei konstantgehaltenem Ort der Magnete K gegenüber den Spulen, sind also die Kräfte K den Spulenströmen proportional. Diese Bedingung war durch die Nullmethode des Meßverfahrens, bei der der Waagebalken immer eine feste Stellung beibehielt, erfüllt, so daß die Spulenströme ein Maß für die zu bestimmenden Größen Gewicht und magnetische Kraft darstellten.

Die Messung der Änderungen dieser Kräfte erforderte kompensierende Gegenkräfte, die genau horizontal und

vertikal wirkten. Die magnetische Kompensationskraft U sollte also innerhalb der Meßgenauigkeit keine Komponente in vertikaler Richtung haben, und die Gewichtskompensation W sollte keine Komponente in horizontaler Richtung haben. Diese Bedingung konnte durch die mechanische Anordnung der Spulen und Kompensationsmagnete K (Abb.1) nicht genau erfüllt werden, so daß mit einer Änderung von W über die Spulen 3 und 4 immer auch eine Änderung von U verbunden war und umgekehrt bei einer Änderung von U über die Spulen 1 und 2 sich auch W änderte. Diese Kopplung zwischen U und W hatte zwar nur die Größenordnung von 1% des vollen Umfangs von U und W , lag aber um einen Faktor 25 über der untersten Meßgrenze, sodaß sie beseitigt werden mußte. Dies geschah dadurch, daß jeder Spule S , die der einen Kompensationsanordnung (U oder W) angehörte, eine neue Spule S' in der dazu senkrechten Kompensationsanordnung (W oder U) zugeordnet wurde (Abb.4 fein ausgezogener Teil), die die störende Komponente von S in dieser Richtung kompensieren sollte. Eine entsprechende Spannungsteilerschaltung sorgte dafür, daß bei fester Einstellung des Potentiometers P' der Spulenstrom x' in S' dem Spulenstrom x in S proportional war. (Die Spulen S' treten in Abb.1 der Übersichtlichkeit halber nicht auf, sie waren zum Teil als Mehrfachwicklung der bereits vorhandenen Spulen 1 bis 6 untergebracht und wirkten auf dieselben Kompensationsmagnete $K1$ bis $K6$). Die Kompensationskraft U in horizontaler Richtung setzte sich demnach aus mehreren Anteilen zusammen:

$$U = U_H(x_1, x_2) + W_H(x_3, x_4) + W'_H(x_3, x_4) + U_{H0}$$

U_H = horizontale Komponente der Spulen 1 und 2

W_H = horizontale Komponente der Spulen 3 und 4, die wegen der geometrischen Ausrichtung bereits klein war gegen U_H

W'_H = Horizontalkomponente, erzeugt durch die den Spulen 3 und 4 zugeordneten Spulen S'

U_{Ho} = Horizontalkomponente, resultierend aus der gro-
ben Kompensation durch P5 und P6

Entsprechend gilt für die Kompensationskraft des Gewichts:

$$W = W_V(x_3, x_4) + U_V(x_1, x_2) + U_V^I(x_1, x_2) + W_{Vo}.$$

Stellen wir uns den Waagebalken konstant in seiner Null-
stellung vor, so sind die einzelnen Glieder U und W in
den obigen Gleichungen lineare Funktionen ihrer Argu-
mente:

$$U = a_1 x_1 + a_2 x_2 + (a_3 + a_3^I) x_3 + (a_4 + a_4^I) x_4 + U_{Ho}$$

$$W = a_3 x_3 + a_4 x_4 + (a_1 + a_1^I) x_1 + (a_2 + a_2^I) x_2 + W_{Vo}$$

Die Justierung der Waagekompensation bestand nun darin,
die Potentiometer P' so einzustellen und die Spulen-
ströme in den Spulen S' so zu polen, daß $a_i = -a_i^I$ wurde.
Damit waren

$$U = U_H(x_1, x_2) + U_{Ho} \text{ und}$$

$$W = W_V(x_3, x_4) + W_{Vo} \text{ unabhängig voneinander.}$$

Da die Ströme in den Spulen S' nur Korrekturen von 1 %
bedeuteten, brauchte hier aus Stabilitätsgründen die
Polung "Abstoßung" nicht eingehalten zu werden.

Die Praxis dieses Vorgangs verlief folgendermaßen:
Sollte etwa die Spule 4 justiert werden, so wurde die
Waage zunächst so austariert, daß x_4 null war. Dies
konnte durch ein entsprechendes Gewicht an Probenstelle
leicht geschehen. Bei Vorgabe einer Gewichtszunahme ΔG
durch Auflegen eines Zusatzgewichtes im Bereich des
Spulenstromes x_4 und Kompensation von ΔG durch einen
Spulenstrom $x_4 > 0$ machte sich ein Ausschlag ΔU be-
merkbar, der durch Einstellen des Potentiometers P_4^I zu
null geregelt wurde. Da nur der Strom x_4 verändert wor-
den war, mußte für den ausgeführten Prozeß gelten

$\Delta U = (a_4 + a_4^I) x_4$, so daß für $x_4 > 0$ und $\Delta U = 0$ $a_4 = -a_4^I$
war, womit die Spule 4 keine horizontale Komponente

mehr hatte. Ebenso ließ sich die Spule 3 justieren, wobei ein Δx_4 der bereits justierten Spule 4 als Vorgabe von ΔG benützt werden konnte. Das gleiche Prinzip ließ sich auch auf die Spulen der Kompensation der magnetischen Kraft anwenden, wobei eine Änderung des Magnetfeldes durch Fortbewegen des Permanentmagneten oder durch Fadentorsion erreicht werden konnte. Die Justierung dieser Spulen erwies sich jedoch als nicht erforderlich, da bei sämtlichen Messungen der Meßbereich des Gewichts um einen Faktor 10 über dem Meßbereich der magnetischen Kraft lag.

3.4 Die Regelung

Mit der bisher beschriebenen Anordnung konnten nur statische Messungen ausgeführt werden. Für kontinuierliche Messungen sorgte eine Regelanlage nach Abb.5: Die Stellung der Waage W kontrollierte ein vom Spiegel S reflektierter Lichtzeiger L, der auf einen Differenzphotowiderstand fiel. Je nach Abweichung des Zeigers von der Mitte der Photozelle setzte sich über einen Verstärker der Servomotor SM in Gang, der die Aufzeichnung A schrieb und das lineare Präzisions-Potentiometer P bediente. Durch das Potentiometer P wurde mit einer Gleichspannung ein weiterer Verstärker gespeist, der einer Kompensationsspule SP der Waage einen zur Eingangsspannung proportionalen Gleichstrom zuführte. Die Kraftwirkung zwischen dem Feld der Spule und dem Kompensationsmagnet K machte die Auslenkung der Waage rückgängig. Die Nullstellung der Waage war durch die Mitte des Photowiderstandes PH gegeben. Dieses Regelprinzip wurde auf beide zu messenden Größen angewendet. Die eingerahmten Elemente bildeten zusammen die Einheit des Lichtmarkenfolgeschreibers, dessen Photozelle sich nicht am Schreiberschlitten sondern außerhalb festmontiert

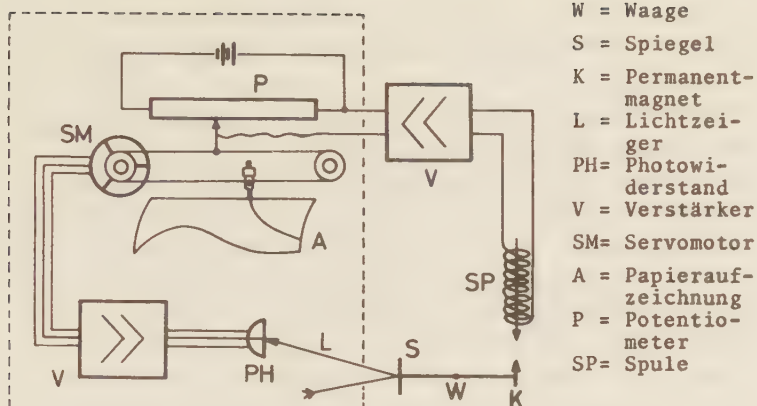


Abb.5 Regelkreis

befand. Der Ausschlag der Papieraufzeichnung war der Meßgröße proportional. Die Empfindlichkeit dieser Messung konnte mit der Spannung am Potentiometer geändert werden: bei kleinerer Spannung mußte der Potentiometerausschlag größer werden, um eine gegebene Auslenkung der Waage zu kompensieren; die Messung war empfindlicher. Die dieser Regelung entsprechenden Spulen sind in Abb.1 wiederum nicht gesondert aufgeführt, sondern waren in einer Mehrfachwicklung der bereits vorhandenen Spulen enthalten. Sie mussten wie alle Spulen justiert werden, wobei wieder die Schaltung nach Abb.4 verwendet wurde. Um den Regelkreis nicht aufzuschaukeln, mußte die Regelgeschwindigkeit kleiner sein als die Geschwindigkeit, mit der sich der Waagebalken auf Grund seiner Eigenschwingung bewegte. Deshalb wurde zu Gunsten einer größeren Ansprechempfindlichkeit auf eine starke Dämpfung der Waage verzichtet. Kleine Schwingungen wurden durch den natürlichen "toten Gang" des mechanischen Teils der Regelung unterdrückt. Neben der Dämpfung D durch das Öl-

bad (Abb.1) erwies sich die Wirbelstromdämpfung der Blechproben im Feld des Meßmagneten als ausreichend.

Der Meßumfang der automatischen Messung war durch die Spannung am Potentiometer P bestimmt. Sollte die Messung darüberhinausgehen, so konnte das mit der Schreiberfeder gekoppelte Potentiometer eine beliebige Differenz bis zu seinem Nullpunkt zurückgeführt werden, wobei gleichzeitig diese Differenz durch Veränderung der Spulenströme x_1 bis x_4 ausgeglichen werden mußte. Dies konnte sooft wiederholt werden, als der Meßumfang der automatischen Regelung im Meßumfang der Spulenströme x_1 bis x_4 enthalten war. Durch diese manuelle Umschaltung entstanden als Schreiberaufzeichnung gegeneinander in der Ordinate versetzte Kurvenstücke.

3.5 Dimensionierung der Probe

Die Kraft in x-Richtung auf eine para- oder diamagnetische Probe ist durch den folgenden Ausdruck gegeben:

$$(1) \quad K = \chi' \int_V B \frac{\partial B}{\partial x} dV \quad (\text{CGS-System})$$

V = Probenvolumen

χ' = Volumenssuszeptibilität der Probe

B = Magnetfeldstärke

Ist die Probe zylindrisch mit der Längsachse in x-Richtung, und variiert das Magnetfeld senkrecht zur x-Richtung verschwindend wenig, so läßt sich Glchg. (1) integrieren und liefert:

$$(2) \quad K = \chi' F \frac{1}{2} (B_2^2 - B_1^2) = \chi' F \frac{1}{2} \Delta B^2$$

wobei F der Zylinderquerschnitt ist, und die Indizes 1 und 2 sich auf die Probenenden beziehen. Mit der Massenssuszeptibilität χ , der Probenmasse m und der Probenlänge L kann geschrieben werden:

$$(2) \quad K = m \chi \frac{1}{2L} \Delta B^2$$

Wie sich aus den Eichmessungen ergeben wird, ist die Proportionalität von K mit F erfüllt, so daß wir Glchg. (2) für die folgenden Überlegungen voraussetzen wollen. Plaziert man eine Probe vorgegebener Länge L in das Magnetfeld, so gibt es eine bestimmte Lage der Probe, für die ΔB^2 und damit die magnetische Kraft K maximal wird. Der Zusammenhang von L und $\Delta B_{\max}^2$, wie er sich aus dem Feldverlauf $B^2(R)$ des verwendeten Permanentmagneten ergibt, ist in Abb.6 veranschaulicht. K wächst also zu-

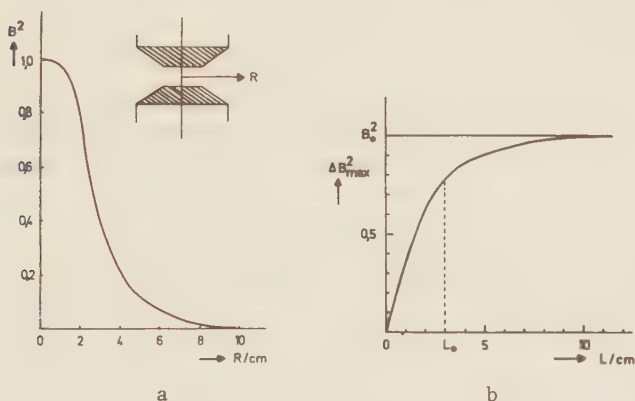


Abb.6 a) Feldverlauf des Meßmagneten
 $B =$ Feldstärke in willkürlichen Einheiten
 b) B^2 entlang einer zylindrischen Probe bei optimaler Plazierung im Feld

nächst linear mit L und nähert sich dann einem Grenzwert. Daraus folgt, daß bei gegebener Probenmasse zuerst F möglichst groß angenommen werden sollte, bevor L vergrößert wurde. Somit war der Probenquerschnitt durch die Dimensionen des Rohrofens (Abb.2) festgelegt. Bei genügend Spielraum konnte der Probendurchmesser maximal 0,8 cm betragen. Die Länge der Probe wurde zu $L_0 = 3\text{cm}$ fest-

gelegt unter Einbuße von 20% statischer Empfindlichkeit der Messung. Dies geschah zugunsten kleinerer Schwingungsdauern des Waagebalkens und damit zugunsten kleinerer Relaxationszeiten der automatischen Regelung, deren untere Grenze durch die Schwingungsdauer der Eigenschwingung der Waage festgelegt ist. Eine Vergrößerung der Probenlänge hätte neben der Massenzunahme von Probe und Ausgleichsgewicht auch eine lineare Vergrößerung des Rohrofens und damit der gesamten Dimensionen des Waagebalkens mit sich gebracht, so daß der Verlust an dynamischer Empfindlichkeit durch Vergrößerung der Schwingungsdauer größer war als der Gewinn an statischer Empfindlichkeit.

Bei den so festgelegten Ausmaßen betrug die Größenordnung der im Probenvolumen untergebrachten Oberfläche an Kupferblech 10 cm^2 bei einer Masse von 1 g. Die bei den Oxydationsversuchen zu erwartenden Schichtdicken würden in der Größenordnung von 10^5 Å liegen. Sollte in der Schicht $1^0/00 \text{ CuO}$ die Meßgrenze darstellen, so mußte die absolute Genauigkeit der Gewichtsmessung $\Delta W = 12 \mu\text{pd}$ und nach (2) $\Delta U = \Delta K \approx \Delta m \chi \frac{1}{2L} O,8B_0^2$ mit $B_0 = 8 \cdot 10^3 \text{ Gauss}$ und $\chi = 3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g} = \chi(\text{CuO})$ die absolute Genauigkeit der magnetischen Kraft $\Delta U = 0,75 \mu\text{pd}$ betragen.

3.6 Eichung der Waage

Die magnetische Kraft, die insgesamt auf den Waagebalken in seiner Nullstellung übertragen wird, ist nach

$$\text{Glg. (2)} \quad K = \frac{1}{2} F(\chi' - \chi'_0) \Delta B_A^2 + \frac{1}{2} F_H(\chi'_H - \chi'_0) \Delta B_H^2,$$

wobei sich der Index H auf die Halterung der Probe bezieht, und χ'_0 die Suszeptibilität des umgebenden Mediums bezeichnet. Da die Halterung aus einem Quarzstab

bestand, der vom Probenanfang zum Waagebalken reichte, kann nach Abb.6 $\Delta B_H^2 = 1,08 \Delta B^2$ gesetzt werden, und es ergibt sich mit $m\chi = V\chi'$

$$(3) \quad m\chi = A'K + L(F+1,08F_H)\chi'_0 + A'_0,$$

wobei A' und A'_0 Konstante sind. Soll die magnetische Kraft K durch den Strom x irgendeiner Spule kompensiert werden, wobei alle anderen Spulenströme konstant gehalten werden, so gilt:

$$(4) \quad K = U = f_u a x_u + U_0; \quad U_0 = \sum a_i x_i + u_0 = \text{const}$$

Die Konstante f_u stellt den Meßbereichfaktor dar, der der am Potentiometer P in Abb.4 angelegten Spannung proportional ist. Die Konstante u_0 in U_0 berücksichtigt noch alle sonstigen Kräfte, die auf den Waagebalken wirken: Torsion des Aufhängefadens, Kräfte auf die Kompensationsmagnete durch das Erdmagnetfeld, das Streufeld des Meßmagneten, Wechselwirkung mit Eisenteilen der Apparatur. Aus Glchg. (3) und (4) wird

$$(5) \quad m\chi = f_u A x_u + L(F+1,08F_H)\chi'_0 + A_0;$$

verwendet man als umgebendes Medium Sauerstoff, dessen Volumenssuszeptibilität bei 30°C , der Temperatur des Waage-thermostaten, und 760 Torr $\chi_0 = +0,134 \cdot 10^{-6}$ ist, und eine Probe von bekanntem $m\chi$, so lassen sich A und A_0 durch Messung der Druckabhängigkeit $x_u(p)$ bestimmen. Es ist mit $\chi'_0 = \chi_0 \frac{p}{p_0}$ ($p_0 = 760$ Torr)

$$(6) \quad x_u = - \frac{L\chi_0}{f_u A p_0} (F+1,08F_H)p + \frac{m\chi - A_0}{f_u A}$$

die Gleichung einer Geraden, aus deren Steigung und Achsenabschnitt A und A_0 zu berechnen sind. Zur Bestimmung von A allein brauchte $m\chi$ nicht bekannt zu sein. So wurde zunächst an Zylinderproben verschiedenen Querschnitts F die Druckabhängigkeit $x_u(p)$ gemessen und A aus dem Geradenanstieg bestimmt. Sollten die Voraussetzungen zu Glchg. (2) erfüllt sein, so mußte A unabhängig von F sein. Die

Zylinderproben, die mittels einer Bohrung auf die Halterung gesetzt waren, bestanden aus konzentrischen Drehteilchen aus PVC und Silber, die so zusammengesetzt wurden, daß das Gesamtgewicht jeder Probe etwa gleich blieb und die Grobтарierung der Waage konstant gelassen werden konnte. Das Ergebnis dieser Messungen ist in der folgenden Tabelle wiedergegeben:

No	f_u	$F+1,08F_H$	$-\frac{\partial x_u}{\partial p}$	A	Mittelwert A
		cm^2	SKT/Torr	cm^3/SKT	
1	0,04	0,069	0,2125	$0,430 \cdot 10^{-8}$	$A=0,43 \cdot 10^{-8}$ $\pm 2\%$
2	0,04	0,08	0,2410	$0,439 \cdot 10^{-8}$	
3	0,1	0,286	0,3625	$0,417 \cdot 10^{-8}$	
4	0,2	0,388	0,2395	$0,429 \cdot 10^{-8}$	
5	0,2	0,47	0,2885	$0,431 \cdot 10^{-8}$	

$$(F_H = \frac{0,1^2 \pi}{4} \text{ cm}^2)$$

Die Konstanz von A beweist die Richtigkeit der Annahmen zu Glchg. (2). Innerhalb der weiter oben festgestellten Dimensionen konnte demnach die Probe beliebige Gestalt haben, wenn nur der Querschnitt F konstant blieb. Dies beweist auch der Eichversuch 2, wobei die Probe wie bei den späteren Oxydationsversuchen aus einem mehrfach geknickten Kupferblech bestand. In Abb.7 ist die Gerade $x_u(p)$ für diesen Versuch wiedergegeben. Aus der Schwankung der Meßpunkte geht die absolute Genauigkeit der Messung von Änderungen der magnetischen Kraft zu 1 SKT hervor. Dies entspricht nach Glchg. (5)

$$\Delta(m\chi) = f_u A \Delta x_u = 1,72 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ und nach Glchg. (2)}$$

$\Delta K = \Delta(m\chi) \frac{1}{2L} \Delta B^2 = 1,5 \mu\text{pd}$, womit die Meßgrenze von 200 Å CuO bei 10 cm^2 Probenoberfläche erreicht ist. Diese Genauigkeit erwies sich zur Deutung der Versuche als ausreichend. Da die Probenoberfläche bequem um einen

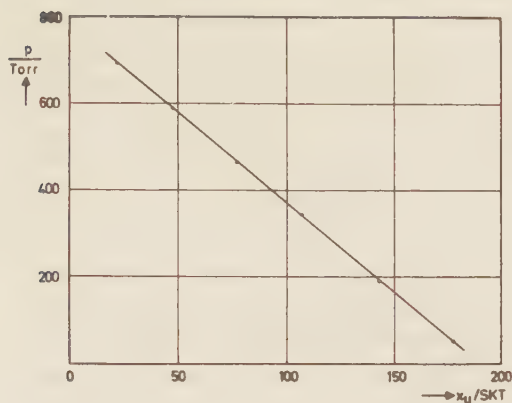


Abb. 7

Eichung der Suszeptibilitätsänderung

x_u = Spulenstrom
 p = Druck

Faktor 5 zu vergrößern war, konnte die Meßgrenze im Bedarfsfalle herabgesetzt werden.

In Gleichung (5) ist analog zu Gleichung (4)

$A_0 = \sum A_i x_i + a_0$. Nachdem A bekannt ist, können die A_i leicht bestimmt werden, indem bei Konstanzhaltung sämtlicher anderen Parameter der Strom x_i der zu eichenden Spule i mit dem Strom x_u der geeichten Spule variiert wird. Bei bekanntem A_0 ist damit auch a_0 gegeben. Dieselben oben beschriebenen Zylinderproben aus PVC und Silber wurden auch dazu verwendet, um die Konstante a_0 der $m\chi$ -Messung zu bestimmen, wozu die Suszeptibilität der verschiedenen Proben an einer zweiten vorhandenen magnetischen Waage bestimmt worden war. Damit ergab sich insgesamt für die $m\chi$ -Komponente:

	A_1	A_2	A_5	A_6	A	a_0
$\text{in } 10^{-9} \frac{\text{cm}^3}{\text{SKT}}$	-1,85	+1,29	-2,83	+2,11	+4,3	+90
Genauigkeit	$\pm 2\%$ durch A					$\pm 15\%$

Die Genauigkeit von a_0 ergab sich aus der Genauigkeit

der A_i und der Genauigkeit $\Delta(mX)$ der verwendeten Eichzylinder.

Die Gewichtseichung verlief entsprechend der Eichung der magnetischen Kräfte. Für die Probenmasse m gilt analog zu Gleichung (5)

$$(7) \quad m = f_W B x_W + (V+V') \varrho_0 \frac{p}{p_0} + B_0$$

$$B_0 = B_3 x_3 + B_4 x_4 + m_0$$

Das zweite Glied wird durch den Auftrieb im umgebenden Medium verursacht, wobei ϱ_0 die Dichte des Mediums beim Druck p_0 und V' eine durch die Volumenverteilung am Waagebalken bedingte Konstante darstellt, die sich zum Probenvolumen V addiert. Variiert man die Masse m durch Auflegen von Zusatzgewichten mit den Strömen x_i , so erhält man daraus B , B_3 und B_4 . Bei bekannter Probenmasse m liegt auch das additive Glied fest. Mißt man die Abhängigkeit $x_W(p)$ unter Konstanthaltung der übrigen Größen, so ist

$$\frac{\partial x_W}{\partial p} = - \frac{(V+V') \varrho_0}{f_W B p_0},$$

woraus sich V' berechnen läßt. Mit der Eichung der magnetischen Kraft an Hand der Zylinderproben verschiedenen Querschnitts wurden gleichzeitig auch die Geraden $x_W(p)$ aufgenommen. Die Konstante B wurde aus dem Anstieg der Geraden in Abb.8 bestimmt. Insgesamt ergab sich für die Eichung der Probenmasse:

	B	B_3	B_4	V'
10^{-5} g/SKT	+4,07	-1,335	+1,056	-0,1 cm ³
	$\pm 1\%$			$\pm 30\%$

Die relativ große Ungenauigkeit von V' fiel praktisch nicht ins Gewicht, da bei den verwendeten Drucken und Temperaturen diese Auftriebskorrektur unter der Genau-

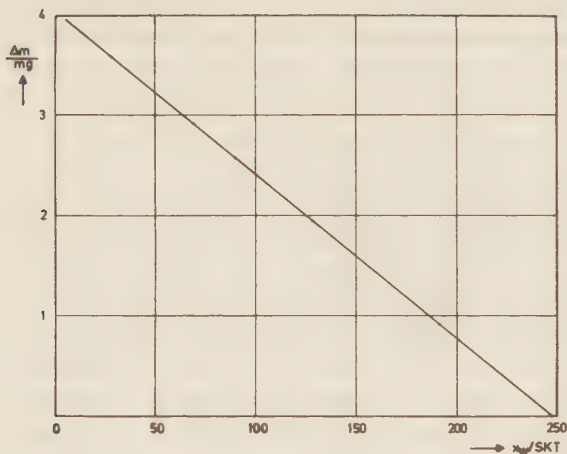


Abb. 8

Eichung der
Massenänderung

x_W = Spulen-
strom

igkeit der Meßkurven lag. Die Gerade $\Delta m(x_W)$ der Abb. 8 war beim Meßbereichfaktor $f_W = 0,4$ aufgenommen worden. Die Genauigkeit im Meßbereich 0,04 betrug wie bei der Kurve $x_U(p)$ in Abb. 7 ebenfalls 1 SKT. Damit hatte die Waage eine absolute Meßgrenze von $\Delta m = 1,63 \mu\text{pd}$.

3.7 Fehlereinflüsse

Das dieser Arbeit zugrunde liegende Meßverfahren barg einen prinzipiellen und einige apparative Fehlermöglichkeiten in sich: Der prinzipielle Fehler beruhte darauf, daß die automatische Regelung zur Kompensation einer gegebenen Änderung der Meßgröße eine endliche Zeit brauchte, die, wenn der Regelkreis nicht aufgeschaukelt werden sollte, um so größer sein mußte, je größer die Dauer der Eigenschwingungen des Waagebalkens war. Da mit zunehmender statischer Empfindlichkeit infolge der kleineren auf den Waagebalken wirkenden Rückstellmomente die Schwingungsdauer zunahm, mußte die Relaxationszeit des Regel-

kreises größer werden, so daß also mit zunehmender statischer Empfindlichkeit die dynamische Empfindlichkeit der Messung abnahm. Dies wirkte sich besonders bei sprunghaften Änderungen der Meßgröße aus, wie sie im Reaktionsanfang der Oxydationsversuche auftraten.

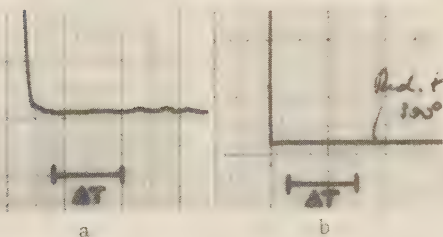


Abb.9

Rechteckimpulse der automatischen Messung

- a) größte Empfindlichkeit = E
- b) Empfindlichkeit = $E/10$

$\Delta T = 20 \text{ Min.}$

In Abb.9 sind die Schreiberkurven für Rechteckimpulse der Meßgröße bei zwei verschiedenen Empfindlichkeiten und dem Papiervorschub, der bei den Versuchen benützt wurde, wiedergegeben. Danach können im empfindlichsten Meßbereich je nach Größe des Impulses beträchtliche Zeitfehler auftreten. Diese Mängel wurden durch manuelle Steuerung der Regelung zu Reaktionsbeginn so weit als möglich herabgesetzt. Die Regelgeschwindigkeit konnte von außen durch Veränderung der Intensität des auf die Photozellen fallenden Lichtstrahls beeinflußt werden. Eine natürliche Unterdrückung dieses Fehlers ergab sich dadurch, daß bei großen Änderungen der Meßgröße die Messung bei geringerer Empfindlichkeit betrieben wurde.

Grobe apparative Störquellen, wie thermische Ausdehnung des Waagebalkens, Veränderung der Magnetisierung der Permanentmagnete oder elektrostatische Kräfte zwischen Waagebalken und dem Glasgehäuse waren durch die Thermostatierung der Apparatur und das geerdete Metallnetz um das Waagegehäuse bereits ausgeschaltet. Weitere Fehlermöglichkeiten bestanden darin, daß die Meß- und Kompensationskräfte zu Schwerpunktsverschiebungen des Waage-

systems führen konnten. Infolge der gefederten Aufhängung mußten Gewichtsänderungen den Schwerpunkt vertikal verschieben, was beim Durchlaufen des vollen Meßbereichs etwa 0,2 mm ausmachte. Diese Verschiebung mußte in der Gewichtseichung, die sich über den halben Meßbereich erstreckte, enthalten sein und konnte sich auf die Suszeptibilitätsmessung nicht auswirken, da die Querschnitte der Kompensationsspulen so groß dimensioniert waren, daß sich innerhalb kleiner Verschiebungen senkrecht zur Spulenachse die Kompensationskraft nicht änderte. Dies konnte durch Auslenken des Waagebalkens in senkrechter Richtung bei kleinen Amplituden festgestellt werden. Schwerpunktsverschiebungen in der Horizontalen konnten in der gegebenen Anordnung nicht auftreten, da die Ströme der Spulen 5 und 6 immer konstant gehalten wurden und sich die Kräfte der Spulen 1 und 2 mit der magnetischen Kraft direkt kompensierten. Im übrigen sorgte das Kompensationsverfahren der Messung dafür, daß etwaige Abweichungen von der idealen Geometrie der Waageanordnung keine Fehler verursachen konnten, sofern diese Abweichungen konstant blieben.

Eine weitere Fehlerquelle war in einer Inkonstanz der Spulenströme der Kompensationsanordnung zu suchen. Sollte die statische Empfindlichkeit der Waage von etwa 1,5 μ pd in beiden Bereichen erhalten bleiben, so mußten die Spulenströme auf 0,07% konstant gehalten werden. Während das verwendete Gleichspannungsspeisegerät diese Bedingung gerade noch erfüllte, waren die Potentiometer, mit denen die Spulenströme geregelt wurden, leicht überfordert. Dies dürfte wohl die Ursache für Nullpunktschwankungen von ± 5 mal der statischen Empfindlichkeit beim Betrieb der Apparatur über mehrere Tage hinweg gewesen sein. Dieser Fehler hätte durch weitere Unterteilung des Spannungsbereiches herabgesetzt werden können.

Da der Gang dieser Schwankungen im Vergleich zur zeitlichen Änderung der Meßgrößen jedoch äußerst klein war, ($5 \cdot 1,5 \mu\text{pd}/25 \text{ Std.}$), und die kontinuierliche Einstellung der Kompensationsströme die Bedienung der Apparatur sehr vereinfachte, wurden diese Nullpunktsschwankungen in Kauf genommen. Sie machten sich bei einigen langsam verlaufenden Reaktionen gegen das Versuchsende hin bemerkbar, störten die Aussage der Messung jedoch nicht.

Eine letzte apparative Fehlerquelle, die die Messungen beeinflusste, bestand in Gasströmungen, die bei höheren Temperaturen im Ofen auftraten und scheinbare Änderungen der magnetischen Kraft bewirkten. Solche Strömungen waren durch Druckgefälle um eine rasch oxydierende Kupferprobe verursacht worden oder beruhten auf Konvektion. Die Strömungen im ersten Fall traten besonders in einem Druckbereich ≤ 10 Torr auf und konnten durch Verkleinern der Probenoberfläche verhindert werden. Mit zunehmender Reaktionsgeschwindigkeit beim Übergang von tieferen zu höheren Temperaturen wurde somit die Oberfläche von 50 bis 90 cm^2 bei 300°C auf $2,4 \text{ cm}^2$ bei 560°C verkleinert. Diese Maßnahme empfahl sich auch aus anderem Grunde: bei höheren Temperaturen interessierten dickere Schichten, was beim begrenzten Meßumfang der Apparatur nur durch Verkleinerung der Probenoberfläche zu erreichen war. Die auf Konvektion beruhenden Strömungen waren in dieser Versuchsanordnung technisch nicht zu beseitigen. Es zeigte sich, daß die Strömungen bei gegebenem Druck, konstanter Ofentemperatur und fester Probenanordnung stationär waren und demnach konstante Änderungen der magnetischen Kraft verursachten. In einem Druckbereich > 100 Torr war m_X vom Druck und vom Gas im Ofen unabhängig, wie an einer Probe in H_2 - und N_2 -Atmosphäre geprüft wurde. Bei kleineren Drucken traten m_X -Änderungen in der Größenordnung von $3 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3$ auf. Um diese Druck-

abhängigkeit zu eichen, wurde das Gebiet der höheren Drucke als Bezugspunkt gewählt. Beim Wechsel der Gasatmosphäre - z.B. beim Übergang von Reduktion zu Oxydation - brauchte keine $m\lambda$ -Korrektur in der Auswertung der Meßkurven angebracht zu werden, falls $p > 100$ Torr war. Um noch sicherer zu gehen, wurde der Druck bei Reduktion gleich dem Druck bei der Oxydation gewählt. Lag der Druck, bei dem die Oxydation stattfinden sollte, in dem Gebiet $p < 100$ Torr, so wurde experimentell so vorgegangen, daß der Ausgangspunkt der Oxydation, die Nulllinie in reduzierender Atmosphäre, bei $p > 100$ Torr gemessen wurde, darauf der Versuch bei $p < 100$ Torr durchgeführt und am Versuchsende O_2 abgepumpt und durch N_2 bei $p > 100$ Torr ersetzt wurde. Die Differenz von m beim Übergang von $p_{O_2} < 100$ Torr nach $p_{N_2} > 100$ Torr ergab die $m\lambda$ -Korrektur, um die die Kurve in Bezug auf den Ausgangspunkt versetzt werden mußte.

Theoretisch hätte sich Hochvakuum noch besser als Bezugspunkt dieser Eichung geeignet, es mußte jedoch vermieden werden, da es einen raschen Wechsel Hochvakuum - Gasatmosphäre bei konstanter Temperatur erschwerte. Bei der geringen Wärmekapazität des Rohr- ofens mußte die Ofenleistung und Regelung den jeweiligen Betriebsbedingungen neu angepaßt werden, was bei einem Übergang Gasatmosphäre - Hochvakuum - Gasatmosphäre leichter auszuführen war.

3.8 Versuchsdurchführung

Mit der beschriebenen Apparatur wurden Versuche wie folgt durchgeführt: Die zurechtgeschnittenen, gewogenen Kupferbleche wurden innerhalb der Probendimension

von 3 cm Länge und 0,8 cm Durchmesser an die Halterung montiert und in den Waagebalken eingesetzt. Je nach verwendeter Oberfläche wurden verschiedene Anordnungen der Proben getroffen: Die kleinsten Oberflächen (3 cm^2) konnten als gerade Blechstreifen montiert werden, die größten Oberflächen (90 cm^2) wurden durch enges Aneinanderreihen von gestanzten Blättchen auf einem Stab untergebracht; dazwischen fanden gefaltete Bleche mit verschiedenen Querschnittsprofilen Verwendung (Δ , $\diamond$, Π). Nachdem der Rohofen montiert und der Magnet in seine Stellung gebracht worden war, wurde die Apparatur 1/2 bis 1 Stunde bei Zimmertemperatur (d.h. für das Waagegehäuse bei Thermostatterperatur 30°C) evakuiert, um Feuchtigkeit und Dämpfe, die durch die Belüftung in die Apparatur kommen konnten, zu entfernen. In dieser Zeit konnte sich auch die räumliche Temperaturkonstanz im Thermostaten, die beim Öffnen der Apparatur gestört worden war, wieder einstellen. Nachdem die für die Oxydation vorgesehene Sauerstoffmenge im Vorratsgefäß G eingeschlossen war, konnte mit der Vorbehandlung der Probe begonnen werden. Die Waage befand sich dabei in arretierter Stellung. Zur Vakuumtemperung der Probe wurde der Ofen mit zeitlich konstantem Spannungszuwachs auf die betreffende Temperatur aufgeheizt und nach beendetem Tempern in derselben Weise bis auf die Versuchstemperatur abgekühlt. Um die Oxidschichten zu entfernen, die bei der Temperung entstanden sein konnten, wurde die Probe in einem Gemisch von H_2 und N_2 meist beim selben Druck, der anschließend bei der Oxydation verwendet werden sollte, reduziert. Gleichzeitig wurde die Waage entarretiert und die Regelung in Gang gesetzt. Diese Messung lieferte den Ausgangspunkt der Oxydation. Nach etwa 10 Minuten wurde die Messung gestoppt, die Waage arretiert, die Apparatur drei Minuten lang evakuiert und im Anschluß daran der Sauerstoff

aus dem Vorratsbehälter in den Rezipienten eingelassen. Unmittelbar darauf konnte der Waagebalken freigegeben werden und die Messung beginnen. Der erste Einschwingvorgang des Waagebalkens mußte durch manuelle Bedienung der Kompensationsströme gedämpft werden. Während des Oxydationsanfangs wurde die zunächst erhöhte Regelgeschwindigkeit allmählich zurückgestellt, bis sie nach etwa 5 Minuten konstant gelassen werden konnte. Von diesem Moment ab konnte die Messung bis auf das Umstellen des Meßbereichs, was in der Regel während eines Versuchs einmal geschehen mußte, sich selbst überlassen werden.

In verschiedenen Fällen sollte die Probe nach beendigter Oxydation reduziert werden. Dazu wurde der Sauerstoff abgepumpt und langsam Wasserstoff eingelassen bis zu einem Maximaldruck von 300 Torr. Gegen Ende der Reduktion, was durch Gewichtsmessung verfolgt werden konnte, wurde der Wasserstoff einige Male abgepumpt und durch neuen Wasserstoff ersetzt, wobei dazwischen die Apparatur auf Hochvakuum evakuiert wurde, um das bei der Reduktion entstandene Wasser zu entfernen. Manche Versuchsreihen wurden an einer Probe ausgeführt, wobei sich der Zyklus von Oxydation, Reduktion und Vorbehandlung mehrfach wiederholte.

3.9 Die verwendeten Proben

Die Proben bestanden aus 0,05 mm und 0,3 mm dicken Kupferblechen, die in zwei Reinheitsgraden zur Verfügung standen: ein 99,9% Elektrolytkupfer und ein 99,999% Kupfer der Firma Light&Co. Colnbrook, England. Die unvorbehandelten Bleche waren kaltgewalzt. Sie wurden nicht weiter chemisch vorbehandelt, wodurch verhindert werden sollte, daß ferromagnetische Verunreinigungen aus den

Reagenzien in die Proben gelangen konnten. Die einzige Möglichkeit der weiteren Verunreinigung bestand im Stanzen und Schneiden der Bleche mit Eisenwerkzeugen. Um dadurch große Verunreinigung zu vermeiden, wurden die Schneidekanten der betreffenden Werkzeuge mehrfach mit Kupferblech bearbeitet, bevor die eigentlichen Proben zugeschnitten wurden. Beim geringen Verhältnis von Randfläche zur gesamten Oberfläche und dem Härteunterschied zwischen den Werkzeugen und den Kupferblechen war zu hoffen, daß die durch den Schneidevorgang verursachten Verunreinigungen sich auf die Oxydationsversuche nicht störend auswirken würden, zumal sie von vornherein nicht in ferromagnetischer Form vorzuliegen brauchten. Die letzte Überlegung wurde dadurch bestätigt, daß an kleingeschnittenen und größeren Blechstücken des Ausgangsmaterials dieselben Werte der Suszeptibilität gemessen wurden. Die Suszeptibilität der Proben wich in allen Fällen in paramagnetischer Richtung vom Wert $\chi = -0,08 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ für reines Kupfer (50) ab. Die Suszeptibilitäten der Proben bei verschiedenen Temperaturen sind in der folgenden Tabelle aufgeführt. Da die Suszeptibilität von Kupfer in die Auswertung der Kurven nur als Korrekturgröße eingeht, wurde in allen Fällen $\chi_{\text{Cu}}(300^\circ\text{C}-500^\circ\text{C}) = -0,01 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ gesetzt.

Blechstärke	99,9% Cu 0,3 und 0,05 mm	99,999% Cu 0,05 mm
30°C	- 0,01	+ 0,01
300°C		- 0,004
500°C	- 0,007	- 0,015

Suszeptibilität der Kupferproben in $10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$

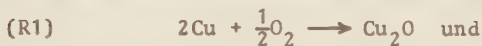
4. Auswertung

Die beiden Informationen $m(t)$, die Probenmasse, und $m\chi(t)$, das Produkt aus Probenmasse und -Suszeptibilität, geben Aufschluß über das Bildungsverhältnis

$\chi = \frac{\dot{n}_2}{\dot{n}_1}$ von CuO zu Cu_2O während der Reaktion. Betrachtet man die Probe als ein Gemisch aus den Komponenten Cu , Cu_2O und CuO (Indizes 0, 1, 2), so muß gelten:

$$(8) \quad m\chi = \sum m_i \chi_i$$

Legt man dem Oxydationsvorgang die Bruttoreaktion



mit den entsprechenden Reaktionslaufzahlen λ_1 und λ_2 zu Grunde, so ist beim differentiellen Fortschreiten der Reaktion die Änderung des Produkts $m\chi$ gegeben durch

$$d(m\chi) = \sum_{(R1)} d(m_i \chi_i) + \sum_{(R2)} d(m_i \chi_i),$$

und mit $dm_i = \nu_i M_i d\lambda$ (ν = stöchiometrischer Faktor, M = Molekulargewicht)

$$(9) \quad d(m\chi) = (M_1 \chi_1 - 2M_0 \chi_0) d\lambda_1 + (M_2 \chi_2 - M_0 \chi_0) d\lambda_2.$$

Die Massenänderung dm ist gleich der differentiellen Sauerstoffaufnahme

$$(10) \quad dm = A(d\lambda_1 + d\lambda_2) = A(\dot{n}_1 + \dot{n}_2) dt,$$

wobei A das Atomgewicht von Sauerstoff ist.

Geht man von der Parameterdarstellung $m\chi(t)$ und $m(t)$ zu der Funktion $m\chi(m)$ über, so gilt für deren Ableitung

$$(11) \quad \frac{d(m\chi)}{dm} = \frac{(M_1 \chi_1 - 2M_0 \chi_0) d\lambda_1 + (M_2 \chi_2 - M_0 \chi_0) d\lambda_2}{A(d\lambda_1 + d\lambda_2)}$$

$$\text{und mit } \chi = \frac{d\lambda_2}{d\lambda_1} = \frac{\dot{n}_2}{\dot{n}_1}$$

$$(12) \quad \frac{d(mX)}{dm} = \frac{a+bK}{1+K} = S ; K = \frac{S-a}{b-S}$$

wobei
$$a = \frac{M_1}{A} X_1 - 2 \frac{M_0}{A} X_0 \approx 9 X_1 - 8 X_0$$

und
$$b = \frac{M_2}{A} X_2 - \frac{M_0}{A} X_0 \approx 5 X_1 - 4 X_0 \text{ ist.}$$

Aus dem Kurvenanstieg einer Darstellung $mX(m)$ läßt sich somit in jedem Zeitpunkt das Bildungsverhältnis entnehmen. Für die Oxydation von Cu zu reinem Cu_2O ($K = 0$) wird $z = a$, und für das Entstehen von reinem CuO ($K = \infty$) wird $z = b$.

Ferner folgen aus $mX(m)$ in einfacher Weise die Molenbrüche x_1 von CuO und Cu_2O in der Schicht: Aus den Gleichungen (10) und (12) ergibt sich der Molenbruch von CuO zu

$$(13) \quad x_2 = \frac{1}{n_1+n_2} \int \dot{n}_2 dt = \frac{\frac{\Delta m X}{b} - a}{b - a}$$

Somit ist in einer Darstellung $\Delta(mX)$ als Funktion von Δm der Molenbruch auf Geraden durch den Ursprung konstant.

Um in den Kurvendarstellungen die Meßdaten auf die Oberflächeneinheit zu normieren, wird an Stelle von mX bzw. $\Delta(mX)$ die Größe $X = \frac{\Delta(mX)}{F}$ als Funktion von $\mu = \frac{\Delta m}{F}$ aufgetragen werden, wobei F die Probenoberfläche bezeichnet; μ ist also die in der Flächeneinheit der Schicht enthaltene Sauerstoffmasse. Da

$$\frac{X}{\mu} = \frac{\Delta(mX)}{\Delta m} \quad \text{und} \quad \frac{d(\Delta m X)}{d(\Delta m)} = \frac{d(mX)}{dm} \quad \text{ist,}$$

bleiben die oben angegebenen Beziehungen auch in den neuen Koordinaten erhalten. Zur Auswertung der nachfolgenden Messungen wurden die folgenden Zahlenwerte benutzt:

$$\chi_0 = - 0,01 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g} \text{ nach eigenen Messungen}$$

$$\chi_1 = - 0,15 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g} \quad (10)$$

$$\left. \begin{aligned} \chi_2(300^\circ\text{C}) &= + 3,35 \\ \chi_2(410^\circ\text{C}) &= + 3,3 \\ \chi_2(510^\circ\text{C}) &= + 3,25 \end{aligned} \right\} 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g} \quad (14)$$

Alle Meßkurven des nächsten Abschnitts sind auf Vakuum bezogen.

5. Meßergebnisse

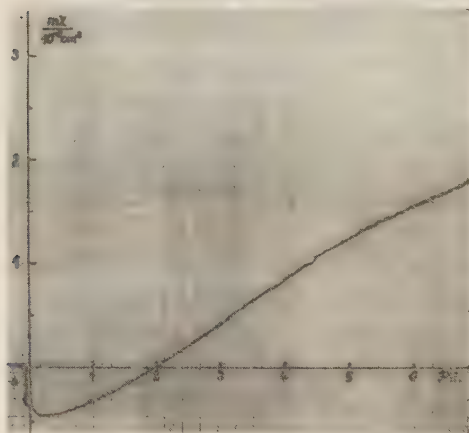
Die gemessenen Kurven $\Delta m(t)$ und $\Delta m\chi(t)$ zeigen im untersuchten Temperaturintervall von 300°C bis 560°C einheitlichen Charakter unabhängig von der Vorbehandlung und Reinheit der Proben und den speziellen Versuchsbedingungen (Abb.10): Die Massenzunahme $\Delta m(t)$ hat ihre stärkste Krümmung nicht im Ursprung sondern erst nach einiger Oxydationszeit. Der in das Diagramm eingezeichnete Kreis um den Mittelpunkt M berührt die Kurve $\Delta m(t)$ im Scheitel von innen und schneidet sie in einem weiteren Punkt S, so daß $\Delta m(t)$ irgendwo auf dem Bogen bis zum Punkt S stärker gekrümmt sein muß als im Scheitel.

Daß der anfänglich weniger gekrümmte Verlauf von $\Delta m(t)$ nicht auf einem Druckgefälle im umgebenden Gasraum, das die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt, beruhen kann, zeigt die folgende Abschätzung: nach 2,5 Min. beträgt der Kurvenanstieg etwa $6 \cdot 10^{-3} \text{ gh}^{-1}$. Nimmt man eine Haagen-Poiseuille-Strömung an, so berechnet sich mit $p = 187$ Torr, $T = 783^\circ\text{K}$, der Zähigkeit von Sauerstoff $\eta \approx 4 \cdot 10^{-4}$ Poise, der Länge $L = 20 \text{ cm}$ (=Ofenlänge) und dem Rohrdurchmesser $2r = 0,5 \text{ cm}$ (=freier Raum im Ofen um die Probe) daraus eine Druckdifferenz $\Delta p \approx 2 \cdot 10^{-4}$ Torr, die gegenüber 187 Torr zu vernachlässigen ist. Somit muß das Krümmungsverhalten von $\Delta m(t)$ dem Mechanismus der Oxyda-

tion unmittelbar zugeschrieben werden.



a



b

Abb.10

Versuch 7

99,9% Cu, 3 cm²,
510°C, 187 Torr O₂

Vorbehandlung: Reduktion einer Oxidschicht von 2,5 mg O₂/cm² bei 510°C und 200 Torr H₂, 1 Std. Tempern in 200 Torr H₂ und 1 Std. Vakuumtempern bei 710°C

Δ = Nullpunktskorrektur

Da das Krümmungsmaximum nicht im Scheitel angenommen wird, folgt, daß das Zeitgesetz des Oxydationsvorgangs nicht durch ein Potenzgesetz $\Delta m = kt^n$ dargestellt werden kann. Doppeltlogarithmische Darstellungen ergeben in gewissen Bereichen Exponenten $n = \frac{1}{2}, \frac{1}{3}$,

$\frac{1}{4}$ und vermögen die Funktion $\Delta m(t)$ insgesamt nur annähernd durch Geraden zu beschreiben. Ebenso scheiden halblogarithmische Darstellungen aus. So sollen die folgenden Diagramme $\mu^2 = \left(\frac{\Delta m}{F}\right)^2$ als Funktion der Zeit enthalten, womit dem grundlegendsten Mechanismus der Oxydation, der Diffusion der Reaktionspartner durch die Oxidschicht, Rechnung getragen wird.

Der charakteristische Verlauf von $\Delta mX(t)$ besteht in einem anfänglichen Abfall der Suszeptibilität, Durchlaufen eines Minimums und darauffolgendem ansteigenden Kurvenast, der zunächst steiler, später jedoch wieder flacher wird (Abb.10b). Der Beginn des Suszeptibilitätsanstiegs fällt mit dem Teil größter Krümmung von $\Delta m(t)$ zusammen.

Die Abbn. 11 und 12 zeigen einige Oxydationsversuche unter verschiedenen Bedingungen. Die Kurven $\mu^2(t)$ sind wieder im Mittelabschnitt am stärksten gekrümmt, wobei Kurvenanfang und -ende sich teilweise durch Geraden beschreiben lassen. Beim Vergleich der Kurven fällt auf, daß das Verhältnis von $\frac{d\mu^2}{dt}$ im Kurvenanfang zu $\frac{d\mu^2}{dt}$ am Kurvenende bei 300°C größer als bei 510°C, und dieses wiederum größer als bei 560°C ist. Die Kurven $X(\mu)$ zeigen untereinander ein ähnliches Verhalten: vom Ursprung aus durchlaufen sie zuerst negative Werte über ein Minimum, an das sich ein ansteigender Kurvenast anschließt, der den Anstieg des Bildungsverhältnisses $K = \infty$ von CuO allein erreichen und sogar noch steiler werden kann. Bei den über lange Zeiten und bei höheren Temperaturen gemessenen Kurven biegt das Ende wieder in ein flacheres Kurvenstück ein.

Vergleicht man entsprechende Kurven $\mu^2(t)$ und $X(\mu)$, so zeigt sich, daß das Einsetzen des ansteigenden Astes von

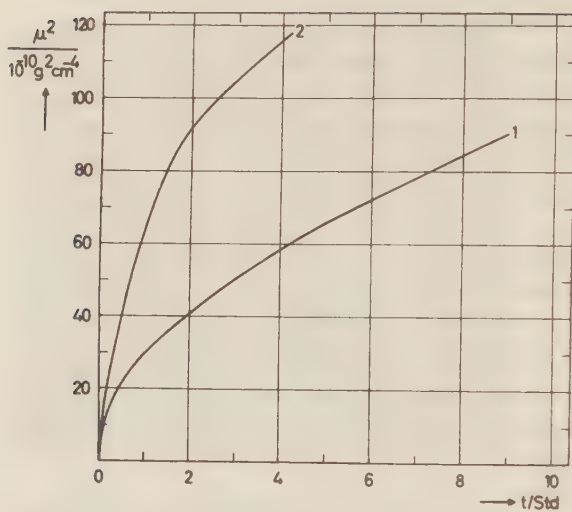


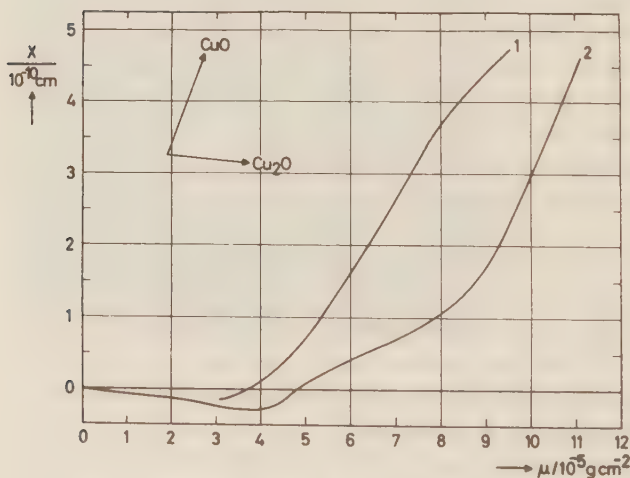
Abb. 11

300°C

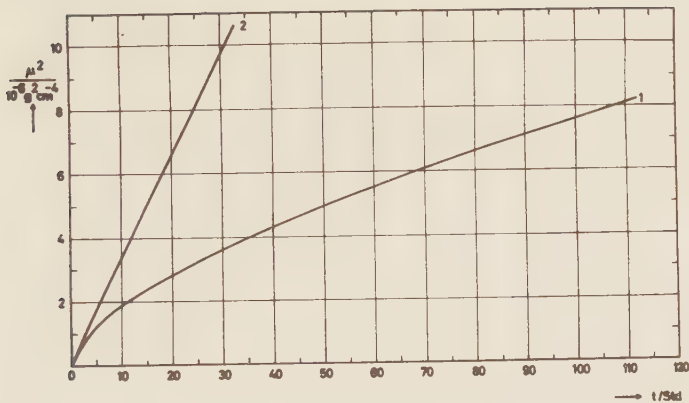
Vorbehandlung:
Reduktion einer Schicht
von 0,1 mg
 O_2/cm^2 bei
300°C und
300 Torr H_2

Kurve 1:
99,9% Cu,
91 cm^2 , 30
Torr O_2

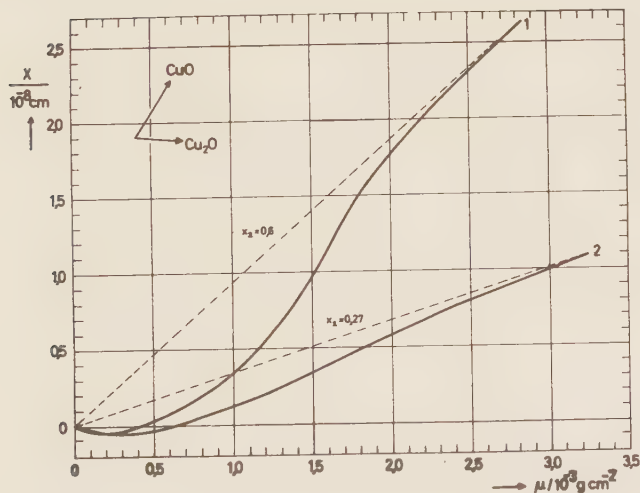
Kurve 2:
99,999% Cu,
72 cm^2 ,
16 Torr O_2 +
140 Torr
 N_2



b



a



b

Abb.12 99,999% Cu, 2,4 cm²,

Vorbehandlung: Aufheizen der kaltgewalzten Bleche in 50 Torr H₂ + 150 Torr N₂ auf die Versuchstemperatur

Kurve 1: 510°C, 203 Torr O₂ Kurve 2: 560°C, 138 Torr O₂

$X(\mu)$ mit dem Abweichen der Kurve $\mu^2(t)$ vom Anfangsanstieg zusammenfällt. Bei genauerem Betrachten ergibt sich ein enger Zusammenhang zwischen dem Verhältnis von CuO zu Cu_2O in der Schicht und $\frac{d\mu^2}{dt}$, der "momentanen parabolischen Anlaufkonstanten": sie nimmt mit wachsendem x_2 ($= x_{\text{CuO}}$) ab. Sollte sie eine eindeutige Funktion von x_2 sein, so müßte sie für festes x_2 konstant sein. Dies ist tatsächlich der Fall, wenn man die Kurventeile der Kurven $X(\mu)$ in Abb.12 betrachtet, die sich entlang einer Geraden durch den Ursprung bewegen, für die $x_2 = \text{const.}$ gilt: die entsprechenden Kurvenstücke $\mu^2(t)$ sind linear.

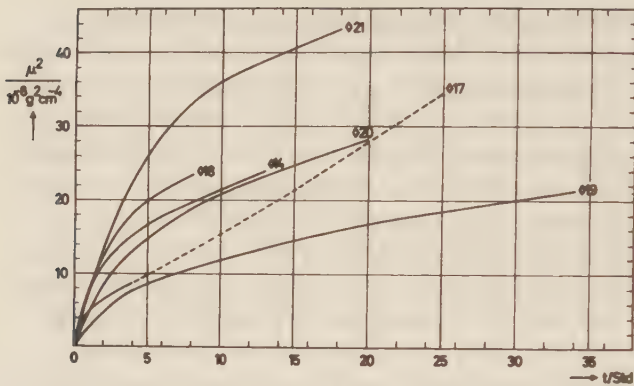
Neben dem Einfluß der Temperatur macht sich bei allen Versuchen eine starke Abhängigkeit vom Druck und der Vorbehandlung bemerkbar. Die Abbn. 13 und 14 geben den Oxydationsverlauf gleichvorbehandelter Proben in Abhängigkeit vom Druck bei 410°C und 510°C wieder. Mit dem Druck variiert sehr stark das Erscheinen des ansteigenden Kurventeils von $X(\mu)$. Nehmen wir μ' , den Schnittpunkt von $X(\mu)$ mit der Koordinatenachse μ als Maß dafür, so überrascht, daß μ' nicht monoton vom Druck abhängt (Abb.13b). Wie die folgende Tabelle zeigt, wächst μ' zunächst mit sinkendem Druck und nimmt dann wieder ab:

410°C	p/Torr	670	300	102	33	12	5
Abb.13b	$\mu'/10^{-4} \text{ gcm}^{-2}$	1,8	2,8	3,2	4,5	2,6	1,8

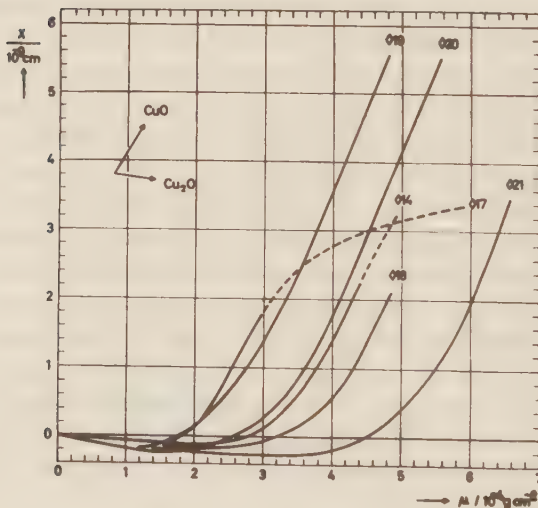
Die Versuche bei 510°C reichen über ein geringes Druckspektrum, aus dem das Verhalten der Versuche bei 410°C nicht hervorgeht. Der Verlauf von $\mu^2(t)$ in den Abbn. 13a und 14a spiegelt den oben erwähnten Zusammenhang von $\frac{d\mu^2}{dt}$ (x_2) wieder: bei kleinerem CuO-Gehalt ist $\frac{d\mu^2}{dt}$ größer, so daß daraus zum Teil eine inverse Druckabhängigkeit resultiert: mit abnehmendem Druck steigt die

Reaktionsgeschwindigkeit.

Die Abhängigkeit der Versuche von der Vorbehandlung der Proben ist in Abb.15 dargestellt. Hier sind unter gleichen Oxydationsbedingungen (p,T) die Proben vor dem Versuch verschieden lang bei 650°C im Hochvakuum getempert worden. Das Tempern verschiebt die ansteigenden Kurvenäste von $X(\mu)$ zu großen μ^1 , so daß bei gleicher Versuchsdauer lang getemperte Proben wenig CuO enthalten. Die Kurven $X(\mu)$ und die Kurven $\mu^2(t)$ gehen jeweils aus demselben Anfangsverlauf bei $t = 0$ hervor. Welchen Einfluß die Temperung auf die Proben hat, zeigen die mikroskopischen Aufnahmen (Abb.16). Während die kaltgewalzten Bleche eine stark gestörte, bei diesen Vergrößerungen aber homogene Struktur aufweisen, enthalten die getemperten Bleche größere Einkristalle, wie unmittelbar aus der Oxidstruktur kurz oxydierter Proben hervorgeht. Unter den Versuchen bei 410°C fallen einige auf, bei denen $X(\mu)$ relativ bald vom steilen Kurvenast zu flacheren Anstiegen abweicht und mitunter sogar abnimmt (gestrichelter Verlauf der Kurven $\diamond 17$ in Abb.13 und $\diamond 13$ in Abb.15). Die Abb.17 zeigt einige weitere derartige Versuche unter verschiedenen Reaktionsbedingungen. Charakteristisch für diese Experimente war, daß es sich hauptsächlich um ungetemperte oder nur wenig getemperte Proben von 99,9% Cu handelte, die bei höheren Sauerstoffdrücken oxydiert wurden. Im allgemeinen galt auch hier die Regel, daß mit zunehmendem Molenbruch x_2 der Anstieg $\frac{d\mu^2}{dt}$ abnahm, sie wurde jedoch auch unterbrochen, wie aus dem Ende von Kurve 2 in Abb. 17 zu ersehen ist.



a



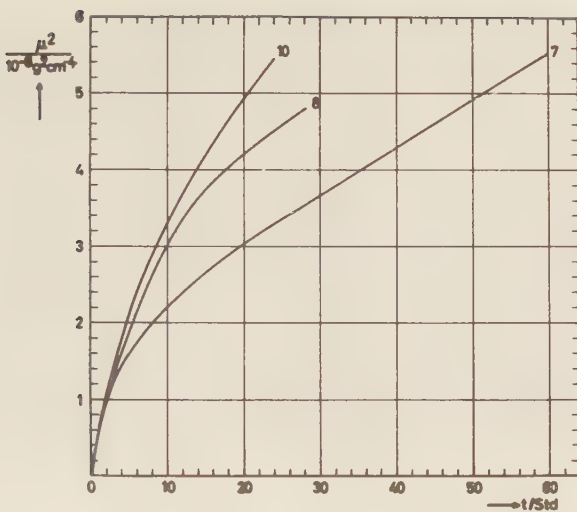
b

Abb.13 99,9% Cu, 13,5 cm², 410°C;

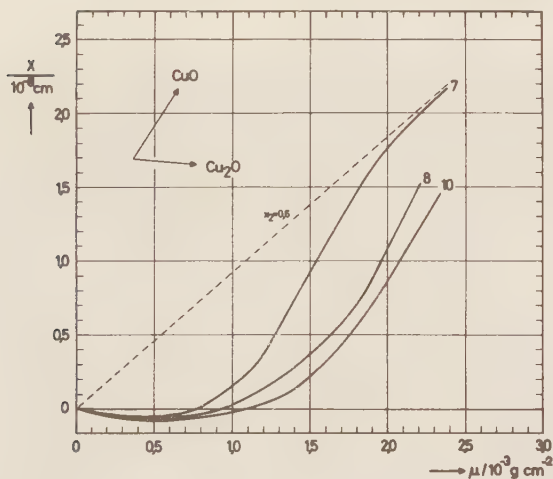
Vorbehandlung: 20 Min. Vakuumtempern bei 650°C

◇17 = 670 Torr O₂, ◇14 = 300, ◇18 = 102,

◇21 = 33 Torr O₂, ◇20 = 12, ◇19 = 5 Torr O₂



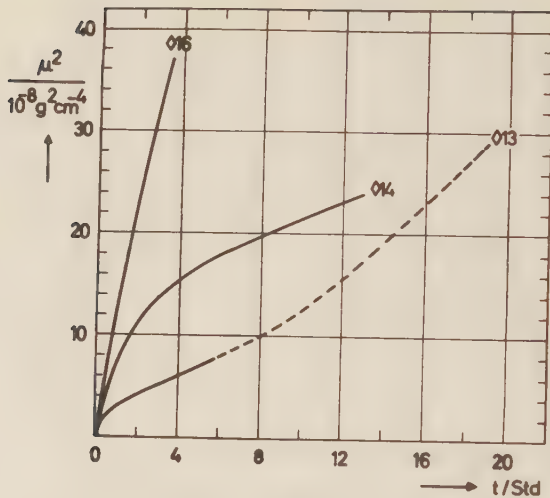
a



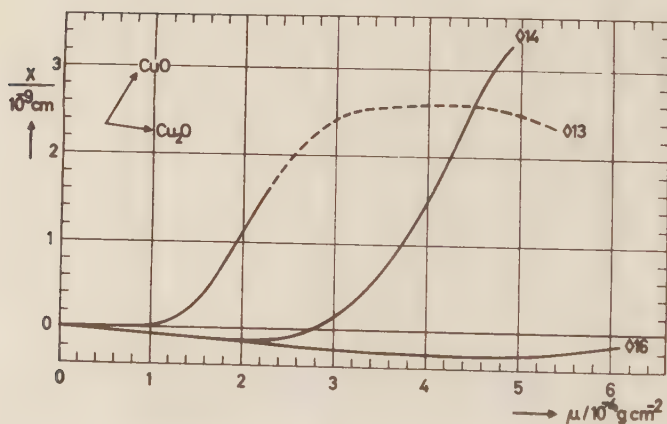
b

Abb.14 99,9% Cu, 3 cm^2 , 510°C

Vorbehandlung: Reduktion einer Schicht von $2,5 \text{ mg O}_2/\text{cm}^2$ bei 510°C und 200 Torr H_2 , 1 Std. Tempern in 200 Torr H_2 + 1 Std. Vakuumtempern b. 710°C
 Kurve 7 = 187 Torr O_2 , 8 = 125, 10 = 61 Torr O_2



a



b

Abb.15 99,9% Cu, $13,5 \text{ cm}^2$, 410°C , 300 Torr O_2
 Vorbehandlung: verschieden langes Vakuumtem-
 pern der kaltgewalzten Bleche bei 650°C
 ♦13 = 5 Minuten, ♦14 = 20 Min., ♦16 = 40 Min.

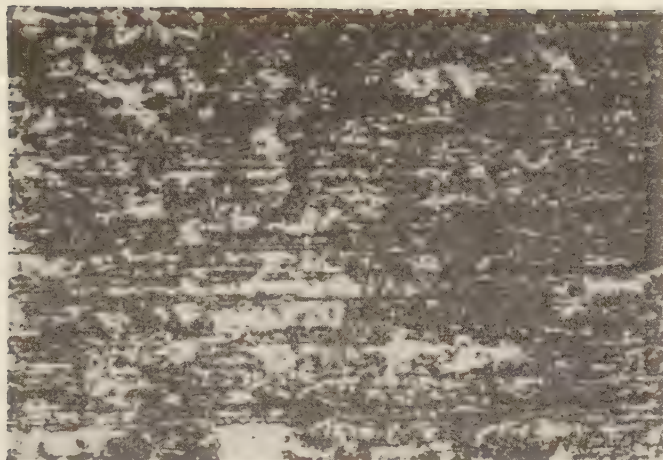


Abb.16a Kaltgewalztes Blech, unvorbehandelt, 4 Minuten bei 40 Torr O_2 und $410^{\circ}C$ oxydiert

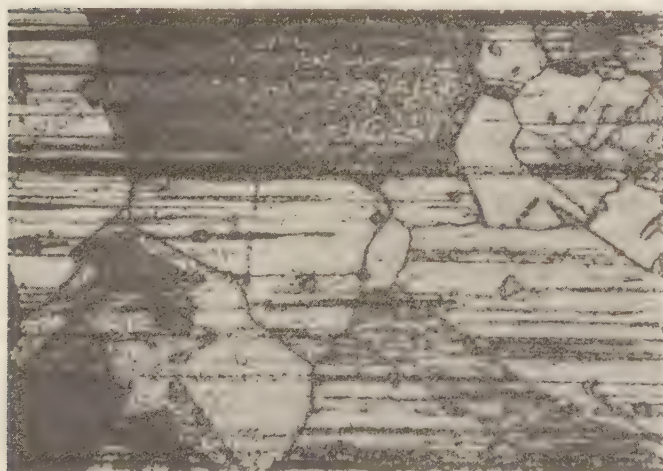


Abb.16b Kaltgewalztes Blech 60 Minuten bei $650^{\circ}C$ vakuumgetempert, 4 Min. bei 40 Torr O_2 und $410^{\circ}C$ oxydiert

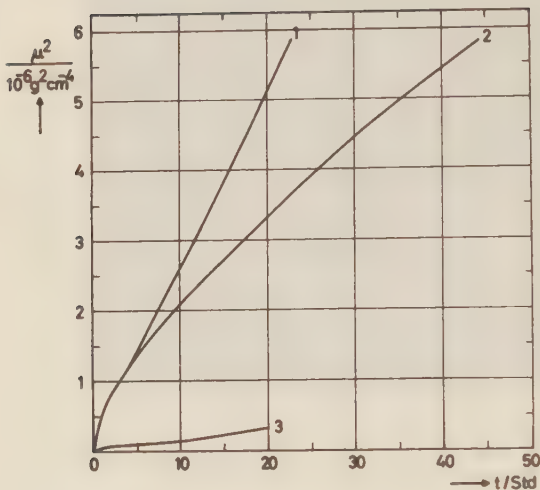
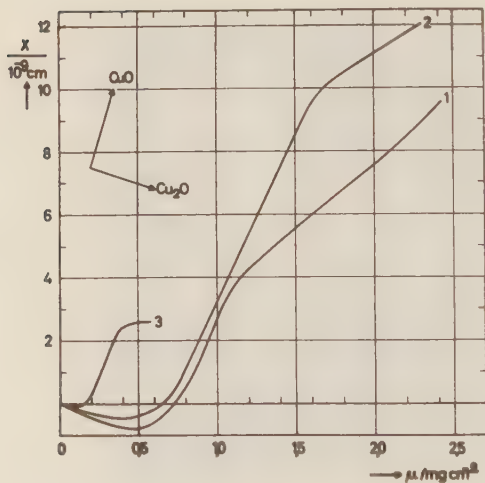


Abb.17

a



b

Kurve 1: 99,9% Cu,
3 cm², 510°C,

187 Torr O₂
Vorbehandlung:
Aufheizen des kalt-
gewalzten Bleches
auf die Versuchs-
temperatur in
H₂/N₂-Gemisch

Kurve 2: 99,9% Cu,
3 cm², 510°C,

77,5 Torr O₂
Vorbehandlung:
Reduktion einer
Oxidschicht von ca.
2,5 mg O₂/cm² bei
510°C und 200 Torr
H₂ + 10 Std. Tem-
peratur bei 510°C
und 200 Torr H₂

Kurve 3: 99,9% Cu, 13 cm², 410°C,

300 Torr O₂ Vorbehandlung: Kaltgewalz-
tes Blech 30 Min. bei 580°C vakuumgetem-
pert

6. Diskussion

Die beschriebenen Versuche lassen folgendes erkennen: Obwohl die Versuche unter Bedingungen stattfanden, die CuO gegenüber Cu₂O thermodynamisch stabiler machen, erscheint als erstes Reaktionsprodukt generell Cu₂O im Einklang mit Untersuchungen vieler Autoren (43), (27). Das erste Wachstum von Cu₂O ist parabolisch. Dies geht aus der anfänglichen Konstanz von $\frac{d\mu^2}{dt}$ bei sämtlichen Versuchen hervor, was umso besser zu beobachten ist, je länger das Erscheinen von CuO in der Schicht auf sich warten läßt (siehe bes. Abb.15). Allmählich setzt das Wachstum von CuO ein, was mit einem Abnehmen der parabolischen Reaktionsgeschwindigkeit verbunden ist. Während parabolisches Wachstum bei der Oxydation von Kupfer im untersuchten Temperaturbereich in der Literatur mehrfach nicht bestätigt wird (40), (36), (39), findet die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Erscheinen der CuO-Phase Unterstützung (47). Der CuO-Gehalt der Schicht nimmt bei fortschreitender Oxydation zu und nähert sich für lange Versuchsdauern bei 510°C einem Grenzwert, der für die beiden Proben aus 99,9% Cu und 99,999% Cu, die auch etwa beim gleichen Sauerstoffdruck von etwa 200 Torr oxydiert wurden, gut übereinstimmt und $x_2 = 0,6$ beträgt (Kurve 7 Abb.14, Kurve 1 Abb.12). Im steilen Teil von $X(\mu)$ ist der Anstieg vieler Kurven beträchtlich größer als $S = b$, der Anstieg reiner CuO-Bildung. Aus $S > b$ folgt $\kappa < 0$ und bei $\dot{n}_2 > 0$ damit $\dot{n}_1 < 0$. Die CuO-Schicht wächst also zum Teil auf Kosten der Cu₂O-Schicht. Aus dem Anstieg der Kurve 20 Abb.13b berechnet sich $\kappa = -3,4$, so daß die CuO-Schicht etwa zu 30% an der Phasengrenze Cu₂O/CuO wächst, während die Cu₂O-Schicht abnimmt. Den Verlauf der Versuche bei 510°C und 560°C mit flacherem Endanstieg $\frac{dX}{d\mu}$ könnte man so interpretieren (Abb.12), daß zu gegebenen Versuchs-

bedingungen ein bestimmtes Verhältnis der Schichten von CuO und Cu_2O zueinander gehört, das sich jedoch erst in dicken Oxidschichten einstellen kann. Zu Beginn der Oxydation ist das CuO -Wachstum behindert. Mit der Zeit holt die CuO -Schicht jedoch auf, indem sie die Cu_2O -Schicht sogar zurückdrängt, bis das Verhältnis von CuO zu Cu_2O erreicht ist, von wo ab die beiden Schichten im gleichen Verhältnis weiterwachsen.

Wir wollen die Experimente eingehender diskutieren, indem wir folgendes Modell zugrunde legen (Abb.18): Die

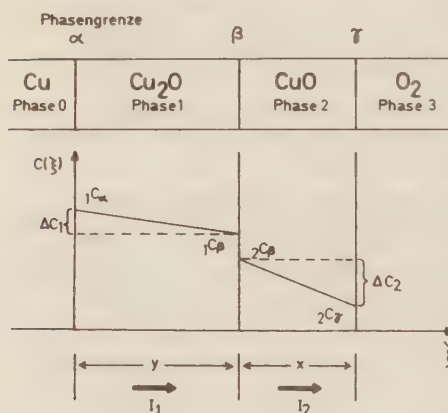


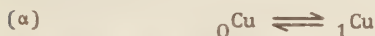
Abb.18

mechanismus im einzelnen bestimmt. Wir fassen in jeder Phase die verschiedenen Ströme der wandernden Teilchen über reguläre Gitterplätze und das Zwischengitter zu effektiven Strömen I_1 und I_2 von Kupfer zusammen. Den Strömen I_k werden in beiden Oxidphasen lineare Konzentrationsgefälle mit entsprechenden Randkonzentrationen k^c_j an den Phasengrenzen und effektive Diffusionskoeffizienten D_k zugeordnet, so daß nach dem ersten Fickschen Gesetz mit der Probenoberfläche F geschrieben werden kann:

beiden Oxidphasen sollen in planparallelen Schichten der Dicke x und y übereinanderliegen, wobei der Gasphase das sauerstoffreichere CuO zugekehrt sei. Die Oxydation soll auf dem Transport von Kupfer durch die Schicht beruhen, wobei die Fehlordnung der Oxidphasen den Wanderungs-

$$(14) \quad I_1 = D_1 F \frac{\Delta c_1}{y} \quad ; \quad I_2 = D_2 F \frac{\Delta c_2}{x}$$

An den Phasengrenzen nehmen wir folgende Reaktionen an:
Phasengrenze α :



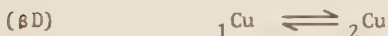
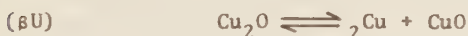
Die Reaktion beschreibt den Durchtritt von Kupfer aus dem Metall in die Cu_2O -Phase.

Phasengrenze γ :



Diese Reaktion beschreibt das Wachstum der CuO -Schicht an der Phasengrenze zum Gasraum, wobei der Sauerstoff mit dem beweglichen Kupfer aus der Phase 2 reagiert.

Phasengrenze β :



An dieser Phasengrenze sind zwei Reaktionen möglich:

Die Reaktion (βU) beschreibt die Umwandlung von Cu_2O in CuO und umgekehrt unter Erzeugung und Verbrauch von Kupfer. Die Reaktion (βD) beschreibt den Durchtritt von Kupfer durch die Phasengrenze β .

Die Annahme einer Umwandlungsreaktion und einer Durchtrittsreaktion an der Phasengrenze $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ ist für den Oxydationsvorgang von Bedeutung: Läge nur eine Umwandlungsreaktion vor, so wäre Kupfertransport zur Grenzfläche zwischen Oxid und Gas nur unter ständiger Umwandlung von Cu_2O in CuO möglich, so daß die Cu_2O -Phase während des Schichtwachstums verschwinden mußte. Bestünde die Reaktion zwischen Cu_2O und CuO nur in einer Durchtrittsreaktion, so müßte die Cu_2O -Phase konstant bleiben, sobald sich eine CuO -Deckschicht ausgebildet hat, und nur CuO weiterwachsen. Beides widerspricht dem Verlauf unserer Experimente, so daß der Ansatz zweier Reaktionen zwischen den Phasen 1 und 2 notwendig ist.

Die den einzelnen Reaktionen entsprechenden Gleichgewichtsbedingungen bei konstantem Druck p und konstanter Temperatur T lauten nach dem Massenwirkungsgesetz:

$$(\alpha) \quad K_{\alpha} = 1^{c_{\alpha}}$$

$$(\beta U) \quad K_{\beta U} = 2^{c_{\beta}}$$

$$(\beta D) \quad K_{\beta D} = \frac{2^{c_{\beta}}}{1^{c_{\beta}}}$$

$$(\gamma) \quad K_{\gamma} = \frac{1}{\sqrt{p_{O_2}} 2^{c_{\gamma}}} \quad \text{mit } K_j = K_j(p, T).$$

Wie die Konzentrationen k_j so sind auch die Gleichgewichtskonstanten K_j als effektive Größen aufzufassen, in denen alle mit den Reaktionen (α) bis (γ) gekoppelten Vorgänge von Kationen und Anionen, Elektronen und Defektelektronen zusammengefasst werden. Gegenüber der Druckabhängigkeit von K_{γ} kann die Druckabhängigkeit von K_{α} , $K_{\beta U}$ und $K_{\beta D}$ vernachlässigt werden, da sich die entsprechenden Reaktionen und gekoppelten Vorgänge zwischen festen Phasen abspielen, so daß die Reaktionsvolumina im Vergleich zu denen der heterogenen Reaktionen an der Phasengrenze γ zu vernachlässigen sind.

Besteht zwischen zwei Phasen Gleichgewicht, so folgt aus den Glchg. (α) bis (γ) die Konstanz der Konzentrationen k_j in der betreffenden Phasengrenze. Nach Glchg. (βU) besteht Umwandlungsgleichgewicht nur für eine bestimmte Konzentration. Durch die Phasengrenze $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ kann ein beliebiger Strom von Kupfer fließen, ohne daß Phasenumwandlung stattfindet, wenn nur $2^{c_{\beta}}$ nicht von der Gleichgewichtskonzentration abweicht. Die notwendige Voraussetzung dazu ist die Gleichheit des Stromes I_1 im Cu_2O und des Stromes I_2 im CuO . In diesem Fall bleibt die Cu_2O -Schicht konstant, und es wächst nur die CuO -Schicht an der äußeren Phasengrenze

zum Gasraum. Ist I_1 von I_2 verschieden, so verändert die Differenz ΔI die Konzentrationen in der Phasengrenze $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$, und es findet Phasenumwandlung statt. Allgemein ist das Wachstum oder Schwinden der Cu_2O -Phase durch die Phasenumwandlungsreaktion zwischen Cu_2O und CuO bestimmt. Solange alle Phasen 0 bis 3 nebeneinander existieren (Abb.18), können die Gleichgewichte (α) bis (γ) theoretisch nicht eingestellt sein, da die Gleichgewichte fortwährend durch die Teilchenströme I_1 und I_2 gestört werden. Praktisch werden die Gleichgewichte umso besser eingestellt sein, je größer die den Reaktionen (α) bis (γ) entsprechenden Reaktionsgeschwindigkeiten gegenüber den Teilchenströmen I_1 und I_2 sind.

Im folgenden betrachten wir den Fall hinreichend großer Reaktionsgeschwindigkeiten (bzw. hinreichend kleiner Ströme I_1 und I_2), so daß wir die Gleichgewichte als eingestellt und die Konzentrationen k_{c_j} als zeitlich konstant betrachten können. Mit zunehmender Dicke der Oxidschicht wird dieser Reaktionszustand auf Grund der flacher werdenden Konzentrationsgefälle irgendwann sicher eintreten. Unter dieser Voraussetzung muß die Differenz ΔI an der Phasengrenze β in die Phasenumwandlung zwischen Cu_2O und CuO fließen. Der Oxydationsvorgang läßt sich dann folgendermaßen formulieren:

$$(15) \quad 2\dot{n}_1 + \dot{n}_2 = I_1 = D_1 F \frac{\Delta c_1}{y}$$

$$(16) \quad \dot{n}_2 = I_2 - \dot{n}_1 = D_2 F \frac{\Delta c_2}{x} - \dot{n}_1$$

$$(17) \quad n_1 = \frac{\varrho_1}{M_1} F \cdot y \quad n_2 = \frac{\varrho_2}{M_2} F \cdot x$$

(Index 1 für Cu_2O , Index 2 für CuO , n = Molzahl in der Schicht, $\dot{n} = \frac{dn}{dt}$ = zeitliche Änderung, ϱ = Dichte, M = Molekulargewicht, D = Diffusionskoeffizient, F = Oberfläche)

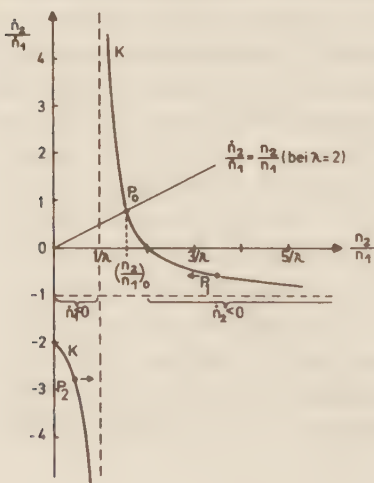
Nach Glchg.(15) verteilt sich der Gesamtstrom I_1 durch die Phasengrenze Metall/Oxid auf die Bildung von Cu_2O und CuO . Glchg.(16) gibt die Bildung von CuO als Differenz des Stromes I_2 und der Umwandlungsreaktion an der Phasengrenze der beiden Oxide an. Aus den Glchgn.(15) bis (17) ergibt sich:

$$(18) \quad \frac{2 + \frac{\dot{n}_2}{\dot{n}_1}}{1 + \frac{\dot{n}_2}{\dot{n}_1}} = \lambda \frac{n_2}{n_1} \quad \text{oder}$$

$$(19) \quad \frac{n_2}{n_1} = \frac{2 - \frac{\dot{n}_2}{\dot{n}_1}}{\lambda \frac{\dot{n}_2}{\dot{n}_1} - 1} \quad \text{mit} \quad \lambda = \frac{q_1^{M_2 D_1 \Delta c_1}}{q_2^{M_1 D_2 \Delta c_2}} \quad \text{und}$$

$$(20) \quad \frac{d\mu^2}{dt} = 2A^2 \frac{q_2^{D_2 \Delta c_2}}{M_2} \frac{1}{x_2},$$

wobei $\mu = (n_1 + n_2) \frac{A}{F}$ die Sauerstoffaufnahme pro Fläche (A = Atomgewicht von Sauerstoff) und x_2 der Molenbruch von CuO in der Schicht ist. Faßt man n_2 als Funktion von n_1 auf, so ist Glchg.(19) eine homogene Differentialgleichung, die eine implizite Lösung $F(\frac{n_2}{n_1}, n_1) = 0$ ergibt. Es ist jedoch einfacher, unmittelbar Glchg.(19) zu diskutieren. Wir betrachten dazu das Schaubild von Glchg.(19) in Abb.(19). Danach gibt es für n_2/n_1 zwischen



$1/\lambda$ und $2/\lambda$ einen Punkt P_0 für den $\frac{\dot{n}_2}{\dot{n}_1} = \frac{n_2}{n_1}$ ist. Hat die Schicht die Zusammensetzung $(n_2/n_1)_0$, so bleibt bei Oxydation wegen $(n_2/n_1) = (n_2/n_1)_0$ das Verhältnis der beiden Oxide konstant. Dies kann in der Praxis jedoch nur erfüllt sein, wenn der dem Punkt P_0 entsprechende Reaktionszustand stabil ist, wenn sich also Abweichungen

Abb.19

$\delta n_2/n_1$ vom Verhältnis $(n_2/n_1)_0$ selbst rückgängig machen. In unserem Fall ist dies wegen des negativen Anstiegs der Kurve k für beliebige Abweichungen $\delta n_2/n_1$ im gesamten Variabilitätsbereich von n_2/n_1 erfüllt. Daraus ergibt sich der allgemeine Reaktionsmechanismus: Sollte zur Zeit t_0 aus irgendeinem Grunde das Verhältnis n_2/n_1 in der Deckschicht von $(n_2/n_1)_0$ verschieden sein (wie z.B. in P_1 oder P_2), so läuft die Reaktion für $t > t_0$ asymptotisch in den Punkt P_0 . Dabei ändern sich $\dot{n}_2/\dot{n}_1$ und n_2/n_1 entlang der Kurve k in Abb.19. Insbesondere nimmt im Gebiet $n_2/n_1 < 1/\lambda$ und $n_2/n_1 > 2/\lambda$ wegen $\dot{n}_2/\dot{n}_1 < 0$ eine Phase (Cu_2O oder CuO) ab, während die andere wächst.

Betrachten wir nun den Verlauf von $\frac{d\mu^2}{dt}$, der momentanen parabolischen Anlaufkonstanten. Nach Glchg. (20) ist $\frac{d\mu^2}{dt}$ umgekehrt proportional dem Molenbruch von CuO in der Oxidschicht. Nehmen wir den oben diskutierten Reaktionsablauf an, daß sich das Verhältnis n_2/n_1 von irgendeinem Ausgangswert nach $(n_2/n_1)_0$ ändert und konstant bleibt, so ändert sich auch x_2 bis auf den Wert $x_2^0 = (n_2/n_1)_0 / 1 + (n_2/n_1)_0$ und bleibt dann konstant. Ist die Reaktion bei $(n_2/n_1)_0$ angelangt, so verläuft die Oxydation parabolisch.

Der dem Punkt P_0 in Abb.10a entsprechende stationäre parabolische Reaktionsverlauf bei konstanter Zusammensetzung der Deckschicht ist bereits von Valensi (51) abgeleitet worden. Während Valensi allein diesen Grenzzustand der Oxydation betrachtete, nehmen wir stationäres Oxydationsverhalten (d.h. $\partial c_i / \partial t = 0$) zunächst bei beliebiger Schichtzusammensetzung an, woraus folgt, daß dieser Reaktionsmechanismus in den von Valensi geforderten Mechanismus konstanter Schichtzusammensetzung asymptotisch übergeht.

Wir finden diesen Reaktionsverlauf in den Kurven $X(\mu)$ in Abb.12b bestätigt. Die Grenzwerte von $x_2^0 = 0,6$ bei 510°C und $x_2^0 = 0,27$ bei 560°C liegen unter den von Valensi berechneten Werten, ändern sich aber gut im Sinne des von Valensi angegebenen Temperaturverlaufs (33). Daß aus dem steilsten Anstieg von $X(\mu)$ ein negatives Verhältnis $\dot{n}_2/\dot{n}_1$ folgt, steht im Einklang mit der Interpretation von Glchg. (19) an Hand der Abb.19, wonach bei $n_2/n_1 < 1/\lambda$ die Cu_2O -Schicht abnimmt, so daß die CuO -Schicht an beiden Phasengrenzen wächst. Wir wollen diese Aussagen vervollständigen, indem wir die Abhängigkeit $\frac{d\mu^2}{dt}(x_2)$ aus unseren Experimenten untersuchen. Unter der Voraussetzung eingestellter Gleichgewichte, erwarten wir nach Glchg. (20) in einer Darstellung $\frac{d\mu^2}{dt}$ als Funktion von $1/x_2$ eine Gerade durch den Nullpunkt. Die Abb.20 zeigt vier entsprechende Kurven, die aus Abb.13, den Versuchen bei 410°C und variablem Druck hervorgehen. Die erwartete Beziehung ist für Molenbrüche $x_2 > 0,2$ innerhalb der Genauigkeit der einzelnen Meßpunkte gut erfüllt. In diesem Bereich scheint $\frac{d\mu^2}{dt}$ druckunabhängig zu sein. Dies rührt daher, daß die Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonzentration z_{C_β} schwach ist (11), so daß der Proportionalitätsfaktor von $1/x_2$ in Glchg. (20) im untersuchten Druckbereich praktisch konstant ist. In Richtung kleinerer Molenbrüche x_2 weichen die Kurven $\frac{d\mu^2}{dt}$ von der gemeinsamen Geraden ab, um sich für $x_2 \rightarrow 0$ dem Anfangsanstieg der Kurven $\mu^2(t)$ zu nähern. Im Bereich $x_2 < 0,2$ sind also die Voraussetzungen zu Glchg. (20) nicht erfüllt.

Behalten wir das Zwei-Schichten-Modell nach Abb.18 bei, so kann das Abweichen der Kurven $\frac{d\mu^2}{dt}$ von der gemeinsamen Geraden nur durch nichteingestellte Gleichgewichte bedingt sein. Da zu Beginn des CuO -Wachstums bereits eine dickere Cu_2O -Schicht auf dem Kupfer vorhanden ist,

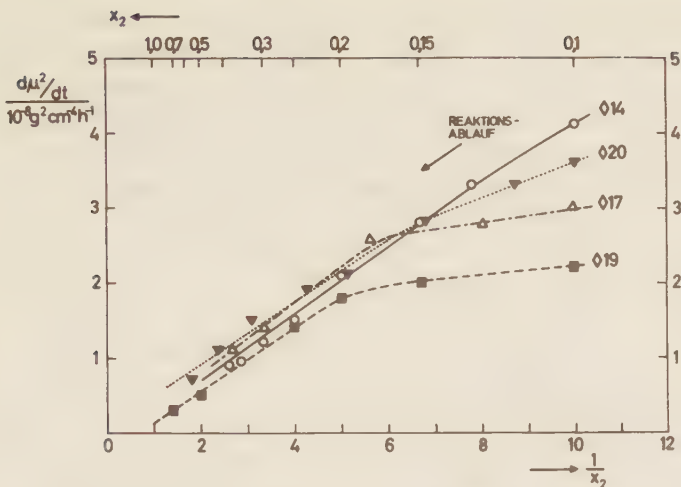


Abb.20 Momentane parabolische Anlaufkonstante als Funktion des reziproken Molenbruchs von CuO nach Kurven der Abb.13 bei 410° C.

können wir annehmen, daß das Gleichgewicht an der Phasengrenze Cu/Cu₂O bereits eingestellt ist, so daß die nicht-eingestellten Gleichgewichte die Reaktionen an der CuO-Phase betreffen müssen. Soll der Anstieg $\frac{d\mu^2}{dt}$ für $x_2 \rightarrow 0$ endlich bleiben, so muß in Glchg.20 Δc_2 linear mit x_2 gegen null gehen. Umgekehrt wird die wachsende CuO-Schicht eine gewisse Dicke d erreichen müssen, bis Δc_2 von null auf seinen Gleichgewichtswert angewachsen ist. Da sich Δc_2 nach den Versuchen in Abb.20 als praktisch druckunabhängig erweist, sollte die Dicke d der CuO-Schicht bzw. die entsprechende Molzahl n_2^0 für alle Versuche eine Konstante sein. Damit ist der Molenbruch x_2^0 , bei dem die Kurven $\frac{d\mu^2}{dt}$ von der gemeinsamen Geraden abweichen, durch

$$(21) \quad x_2^0 = \frac{n_2^0}{n_1 + n_2^0} = n_{2F}^{oA} \frac{1}{\mu} \quad \text{gegeben;}$$

je dicker die gesamte Oxidschicht beim ersten Erscheinen von CuO ist, desto kleiner sollte der Molenbruch x_2^0 sein. Diese Aussage findet man beim Vergleich der Kurven in Abb.20 und Abb.13b bestätigt. Nach Glchg.(21) berechnet sich aus den Kurven $\diamond 19$, $\diamond 17$ und $\diamond 20$ eine Dicke d der CuO -Schicht von etwa 3500 Å. Nachdem die CuO -Schicht diese Dicke erreicht hat, verläuft die Oxydation also stationär bei praktisch eingestellten Gleichgewichten an den Phasengrenzen.

Es stellt sich nun die Frage, weshalb im Anfang der Oxydation das Wachstum von CuO erst einsetzt, nachdem bereits eine dickere Cu_2O -Schicht vorliegt. Im Einklang mit den Vorstellungen von Keimbildungsprozessen (25), (26), ist anzunehmen, daß das erste CuO auf dem Cu_2O in diskontinuierlicher Form erscheint, und daß auf der Oxidoberfläche Cu_2O und CuO zunächst nebeneinander wachsen. An der Phasengrenze $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ läuft die Umwandlungsreaktion (βU) ab in der durch das Abweichen von z_β^c vom Gleichgewichtswert vorgegebenen Richtung. Auf Grund des Konzentrationsgefälles von Kupfer in der Oxidschicht, wird das Gleichgewicht (βU) auf der Sauerstoffseite der Schicht zugunsten von CuO -Wachstum, auf der Metallseite zugunsten von Cu_2O -Wachstum verschoben werden. Welchen Anteil die beiden Phasen Cu_2O und CuO an der Oberfläche behalten, hängt entscheidend von ihrer Wachstumsgeschwindigkeit an der Phasengrenze zum Gasraum ab: das schneller wachsende Oxid wird sich die größere Oberfläche erobern. Aus unseren Versuchen, die in Übereinstimmung mit Aussagen anderer Autoren (47) immer eine Abnahme der Oxydationsgeschwindigkeit mit zunehmendem CuO -Gehalt in der Oxidschicht ergaben, geht hervor, daß das schneller wachsende Oxid das Cu_2O ist. Damit bietet sich eine Erklärung des zu Reaktionsbeginn gehemmten Wachstums von CuO an:

Entstehen auf Grund irgendeines Keimbildungsvorgangs zunächst diskret verteilte Kristallite von CuO auf einer Cu_2O -Schicht, so erobert sich das Cu_2O auf Grund seines rascheren Wachstums den größten Teil der Oberfläche und schließt CuO sogar in Form von Inseln ein, wie es schematisch in Abb.21a, b, c dargestellt ist.

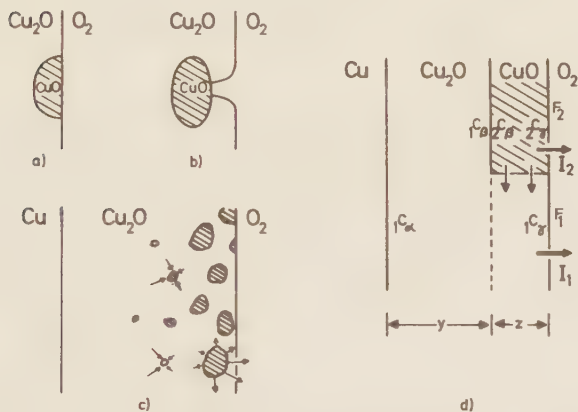


Abb.21 Modell des Anfangswachstums von CuO

Das weitere Schicksal des CuO hängt damit in erster Linie von der Phasengrenzreaktion zwischen Cu_2O und CuO ab. Im Laufe des Wachstums der Schicht gelangen die CuO -Inseln aus der Zone kleinerer Kupferkonzentrationen $2^c\beta$ und damit der Zone des CuO -Wachstums in die dem Metall nähere Zone des Cu_2O -Wachstums, wo sie wieder verschwinden. Das Wachstum von CuO in der Oxidschicht hängt nach diesem Modell von der Dichte ζ der primär auf der Oxidoberfläche erzeugten Kristallite von CuO und dem Verhältnis der Geschwindigkeiten von Umwandlungsreaktion und Schichtwachstum ab. Bei kleinen Oxidschichtdicken ist das Schichtwachstum gegenüber der Phasenumwandlung von CuO in Cu_2O hinreichend schnell, so daß die Oxidschicht

praktisch aus Cu_2O besteht. Wird mit zunehmender Schichtdicke die Oxydationsgeschwindigkeit kleiner und schließlich vergleichbar mit der Geschwindigkeit der Umwandlungsreaktion zwischen Cu_2O und CuO , so bildet sich allmählich eine geschlossene Deckschicht von CuO aus, die an beiden Phasengrenzen wächst. Hat die CuO -Schicht eine bestimmte Dicke erreicht, so wird die Reaktion stationär und verläuft wie bereits diskutiert.

Das erste Wachstum von CuO in der Anfangsphase des Oxydationsvorganges läßt sich an Hand eines einfachen Modells nach Abb.21d quantitativ wie folgt darstellen: In einem Bereich der Dicke z an der Oberfläche der Oxidschicht sollen CuO und Cu_2O nebeneinander als Gemenge vorliegen, wobei den einzelnen Oxiden die Flächenanteile F_1 und F_2 der Gesamtfläche F zustehen mögen. In dieser Schicht soll das CuO wachsen, während es an der Grenze zu der darunterliegenden Cu_2O -Schicht abgebaut wird. Die entsprechenden Umwandlungsgeschwindigkeiten seien durch die Indizes z und β gekennzeichnet. Für das Wachstum der Oxidschicht an der Phasengrenze zum Gasraum seien wieder Ströme von Kupfer in den entsprechenden Phasen verantwortlich. Mit den Bezeichnungen der Abb.21d läßt sich dann schreiben:

$$(22) \quad \dot{n}_1 = \dot{n}_{1\beta} - \dot{n}_{2z} + \frac{1}{2}I_1$$

$$I_1 = D_1 F_1 \frac{1^c_{\alpha} - 1^c_{\gamma}}{y+z}$$

$$(23) \quad \dot{n}_2 = -\dot{n}_{1\beta} + \dot{n}_{2z} + I_2$$

$$I_2 = D_2 F_2 \frac{2^c_{\beta} - 2^c_{\gamma}}{z}$$

$$(24) \quad n_1 = \frac{Q_1}{M_1} F(z+y) - \frac{Q_1}{M_1} F_2 z$$

$$n_2 = \frac{Q_2}{M_2} F_2 z \quad F = F_1 + F_2$$

Im Reaktionsanfang, d.h. bei kleinen F_2 , kann man nach Glchg. (23) $n_1+n_2 = \frac{q_1}{M_1} F(y+z)$ setzen und noch ein lineares Gefälle $\frac{1^c_\alpha - 1^c_\gamma}{y+z} = \frac{1^c_\beta - 1^c_\gamma}{z}$ im Cu_2O durch die gesamte Schicht annehmen. Mit $\mu = (n_1+n_2) \frac{A}{F}$ und den Abkürzungen $\Delta c_1^o = 1^c_\alpha - 1^c_\gamma$, $\Delta c_{1z} = 1^c_\beta - 1^c_\gamma$ und $\Delta c_{2z} = 2^c_\beta - 2^c_\gamma$ ergibt sich dann aus den Glchgn. (22) bis (24):

$$(25) \quad \frac{d\mu^2}{dt} = \frac{q_1}{M_1} A^2 D_1 \Delta c_1^o - 2 \frac{q_1}{M_1} A^2 \left(\frac{1}{2} D_1 \Delta c_{1z} - D_2 \Delta c_{2z} \right) \frac{y+z}{z} \frac{F_2}{F}$$

Auf Grund der Voraussetzung des schnelleren Wachstums von Cu_2O gegenüber CuO an der Phasengrenze zum Gasraum ist die Klammer und damit der rechte Ausdruck positiv. In F_2 muß sich das Wachstum von CuO , das in Inselform in der Schicht "z" vorliegt, ausdrücken: F_2 ist eine Funktion der Dichte ζ , der primär erzeugten Kristallite an CuO , des Druckes auf Grund einer effektiven Konzentration von Kupfer im CuO , die über das Konzentrationsgefälle vom Sauerstoffpartialdruck abhängt, der Phasengrenzfläche σ zwischen Cu_2O und CuO und eines Boltzmannfaktors $\exp(-\frac{A}{RT})$, so daß es in allen diesen Variablen monoton zunimmt. Die Dichte ζ hängt von der Struktur der Schicht, den Fehlstellen, Korngrenzen und Verunreinigungen der Proben ab (17). Die Grenzfläche σ steigt zunächst mit wachsendem CuO -Gehalt an, nimmt, wenn sich die Schicht "z" einer kompakten CuO -Schicht nähert, aber wieder ab. Zur Zeit $t=0$ ist $F_2=0$ zu setzen. Im Rahmen der hier betrachteten Näherung kleiner F_2 und eines linearen Kupfergefälles im Cu_2O vom Metall zur Gasphase kann das Verhältnis $\frac{y+z}{z}$ als konstant betrachtet werden. Wir schreiben damit Glchg. (25) allgemeiner:

$$(26) \quad \frac{d\mu^2}{dt} = C_1(p, T) - C_2(\zeta, p, T) \cdot t(\sigma)$$

wobei C_1 und C_2 zwei positive Größen sind und mit $t(\sigma)$ nur grob das zeitliche Zunehmen des rechten Gliedes bei klei-

nen ϕ zum Ausdruck gebracht werden soll. Bei konstantem p und T ergibt sich aus Glchg. (26) für $t = 0$ $\frac{d\mu^2}{dt} = C_1 = \text{const}$, parabolisches Wachstum, und für $t > 0$ abnehmendes $\frac{d\mu^2}{dt}$, wie es bei allen Versuchen beobachtet wurde. Die Druckabhängigkeit von $\frac{d\mu^2}{dt}$ braucht nicht monoton zu sein. Die Änderung von $\frac{d\mu^2}{dt}$ kann positiv oder negativ sein, je nachdem, welches der beiden Glieder in Glchg. (26) sich stärker mit dem Druck ändert.

Damit läßt sich die teilweise inverse Druckabhängigkeit der parabolischen Reaktionsgeschwindigkeit $\frac{d\mu^2}{dt}$ der Versuche bei 410°C im Anfang der Oxydation verstehen (Abb.13, Abb.20). In der Druckabhängigkeit dieser Versuche drückt sich die Konkurrenz von Schichtwachstum und Umwandlungsreaktion zwischen Cu_2O und CuO aus. Beim Druck von 670 Torr wächst das CuO rasch genug (großes C_2 in Glchg. 26), beim Druck von 5 Torr ist das Schichtwachstum genügend langsam (kleines C_1 in Glchg. 26), so daß in beiden Fällen bald eine kompakte Deckschicht von CuO erscheint (kleines μ' in der Tabelle auf Seite 50) und nach Glchg. (26) $\frac{d\mu^2}{dt}$ schnell abnimmt. Dazwischen liegt ein Fall, der das Erscheinen von CuO lang hinauszögert (33 Torr).

Betrachten wir jetzt die Abhängigkeit der Versuche von der Vorbehandlung: Mit kleiner werdendem ξ sollte nach Glchg. (26) das Abnehmen von $\frac{d\mu^2}{dt}$ und damit das Erscheinen von CuO in der Oxidschicht zu größeren Zeiten t verschoben werden. Da die Bildung von Keimen durch Gitterstörungen begünstigt wird (23),(24), ist an Oberflächen, die eine Vielzahl von Korngrenzen und Gitterfehlern enthalten, ein größeres ξ zu erwarten als an glatten Oberflächen. Wie aus mikroskopischen Untersuchungen (Abb.16) hervorging, konnte durch Vakuumtempern bei 650°C der kaltgewalzten Bleche die Struktur der Oxidschicht im Anfang der Oxydation stark beeinflußt werden, so daß die Dichte

71
§ an den länger getemperten Proben kleiner anzunehmen war. Diese Überlegung wird durch die Versuche bei 410°C nach Abb.15 bestätigt: mit zunehmender Temperungszeit wurde die CuO -Bildung zu größeren Schichtdicken verschoben.

Wir wollen schließlich noch auf die Versuche der Abb.17 und die durch gestrichelte Kurven in den Abb.13 und 15 gekennzeichneten Experimente eingehen. Über einen den Kurven 1 und 3 in Abb.17a ähnlichen Verlauf haben verschiedene Autoren berichtet (36), (39), (41) und die Ursachen des Oxydationsmechanismus häufig in mechanischen Spannungen gesehen. Es ist sehr wahrscheinlich, daß diese Erklärung auch für die zuletzt angeführten Versuche gilt. Dafür spricht, daß es sich bei den betreffenden Experimenten meistens um nichtgetemperte kaltgewalzte Bleche handelte, an denen die Oxidschichten nach beendigem Versuch besonders schlecht hafteten.

Macht man mechanische Spannungen für den Verlauf dieser Experimente verantwortlich, so scheint verwunderlich, daß auch hier die Regel "steigendes $\frac{d\mu^2}{dt}$ mit sinkendem CuO -Gehalt" weitgehend befolgt wurde und sich sogar parabolisches Wachstum bei konstanter Deckschichtzusammensetzung einstellen konnte (Abb.17, Kurve 1, $x_2 = 0,3$), was nur unter der Annahme planparalleler Deckschichten von Cu_2O und CuO zu verstehen ist. Die einfachste Erklärung für einen derartigen Versuchsverlauf ist die Verschiebung der Gleichgewichte der Phasengrenzreaktionen unter dem Einfluß hoher mechanischer Spannungen in der Schicht. Eine Verschiebung der Gleichgewichte verändert die Randkonzentrationen k^c_j (Abb.18) in den Phasengrenzen und damit den gesamten stationären Reaktionsablauf, wie er an Hand von Abb.19 diskutiert wurde. Bleibt der Spannungszustand in der Oxidschicht zeitlich konstant,

so kann die Reaktion in einen parabolischen Verlauf bei konstantem Molenbruch x_2 übergehen, der sich jedoch von dem bei Abwesenheit der Spannungen im allgemeinen unterscheiden wird. Mechanische Spannungen, in der Größenordnung von 10^3 bis 10^4 kpd/cm², die die Struktur der Oxidschicht verändern konnten, sind bei Oxydation von Kupfer im Temperaturbereich 300°C bis 400°C gemessen worden, wobei sich in Schichtdicken >8000 Å zeitlich konstante Druckspannungen in der Oxidschicht einstellten (36). Derartige Spannungen sollten in der Lage sein, die Gleichgewichte der Phasengrenzreaktionen zu verschieben.

Neben diesen Auswirkungen ist sicher noch mit dem Aufbrechen der Oxidschichten, Risse- und Porenbildung zu rechnen, so daß die Voraussetzung planparalleler kompakter Deckschichten für einen stationären Reaktionsablauf verloren geht. Diese Erscheinungen mögen in erster Linie dafür verantwortlich sein, daß die Regel "steigendes $\frac{d\mu^2}{dt}$ mit sinkendem CuO-Gehalt" bei den zuletzt beschriebenen Versuchen auch durchbrochen wurde. Von verschiedenen Autoren ist im Laufe des Wachstums einer Oxidschicht auf Kupfer ein Maximum des CuO-Gehaltes mit darauffolgender Abnahme festgestellt worden (43), (55). Dies konnte in dieser Arbeit nur an den zuletzt mitgeteilten Versuchen, deren Oxydationsverlauf durch mechanische Spannungen erklärt wurde, beobachtet werden.

Insgesamt läßt sich die Mehrzahl der in dieser Arbeit aufgeführten Versuche in zwei Reaktionsabschnitte einteilen: das Wachstum bis zur Ausbildung einer kompakten Deckschicht von CuO bestimmter Dicke, so daß alle Phasengrenzreaktionen stationär geworden sind, und das darauffolgende, durch die Teilchenströme in den beiden

Oxidphasen gesteuerte Schichtwachstum, das bei festgestellten Gleichgewichten an den Phasengrenzen in parabolisches Wachstum mit konstanter Deckschichtzusammensetzung übergeht.

Der Übergang des Oxydationsmechanismus von 300°C zu 560°C ist kontinuierlich: der CuO -Gehalt der Schichten nimmt insgesamt ab, und die Krümmung der Kurven $\mu^2(t)$ wird geringer, so daß das Zeitgesetz bei 560°C (Kurve 2, Abb.12a) bis auf ein kleines Anfangsstück als parabolisch zu bezeichnen ist. Danach kann die additive Konstante, die häufig mit parabolischem Wachstum bei höheren Temperaturen beobachtet wurde (27), dem Wachstum von CuO zugeschrieben werden. Die stärker gekrümmten Kurven $\mu^2(t)$ stehen im Einklang mit Ergebnissen anderer Autoren in diesem Temperaturbereich (39), (40), (41). Während dieser Zeitverlauf jedoch meistens als logarithmisch oder kubisch betrachtet wird (41) mit den diesen Gesetzen eigenen Mechanismen (54), ist nach den Experimenten dieser Arbeit das Zeitgesetz des Oxydationsvorganges eindeutig dem Wachstum von Cu_2O und CuO bei diffusionsbedingter Wachstumsgeschwindigkeit der Schichten zuzuordnen.

Bisher nahmen wir an, daß in der Oxidschicht lediglich die beiden Oxide Cu_2O und CuO auftreten, während von verschiedenen Autoren auch Zwischenphasen festgestellt werden konnten (7), (10). Schließt man den sehr unwahrscheinlichen Fall einer homogenen Deckschicht, deren Zusammensetzung und Suszeptibilität sich kontinuierlich ändert, aus, so lassen sich unsere Versuche durch das nächst einfachere Modell zweier übereinanderliegender, in sich homogener Phasen verschiedener Zusammensetzung, Suszeptibilität und Wachstumsgeschwindigkeit beschreiben. (Daß die Phasen nicht nebeneinander auf dem Metall vor-

liegen können, geht aus folgender Überlegung hervor: Nebeneinanderliegende Phasen könnten nur bei gehemmter Umwandlungsreaktion existieren, da sich andernfalls die Phasen im Kupferkonzentrationsgefälle planparallel anordnen würden. Ist die Umwandlungsreaktion aber gehemmt, so kann bei verschiedener parabolischer Wachstumsgeschwindigkeit der beiden Phasen keine zeitlich konstante Deckschichtzusammensetzung existieren, wie sie bei unseren Versuchen beobachtet wurde). Jeder Mechanismus, an dem mehr als zwei Phasen in der Oxidschicht beteiligt sind, muß sich also durch ein Zwei-Schichten-Modell nach Abb.18 beschreiben lassen. Dies bedeutet also, daß die in der Schicht vorhandenen Phasen bis auf zwei so schmal sind oder sich in ihren Eigenschaften (d.h. Phasengrenzreaktionen und Masse mal Suszeptibilität) so wenig von zweien der Phasen unterscheiden, daß sich innerhalb der Genauigkeit, mit der die Versuche ausgewertet wurden, das Bild von nur zwei Phasen ergibt. Da mit Sicherheit die Anwesenheit von Cu_2O und CuO in Schichtdicken anzunehmen ist, die über der Auswertegenauigkeit liegen, und andere Phasen mit praktisch gleichen Eigenschaften nicht vorhanden sind, müssen die Phasen des Zwei-Schichten-Modells mit Cu_2O und CuO identifiziert werden.

Nach den obigen Überlegungen besteht jedoch die Möglichkeit, daß sich zwischen den beiden Phasen von Cu_2O und CuO eine schmale Übergangszone befindet, die aus Zwischenstrukturen von Cu_2O und CuO besteht. Ebenso scheinen im Stadium des ersten Wachstums von CuO , dem Vorgang, der in den Überlegungen am Zwei-Schichten-Modell nicht enthalten war, Zwischenstrukturen um die wachsenden Inseln von CuO und vielleicht sogar in eigenen größeren Bereichen im Cu_2O möglich, womit in unserem Modell des CuO -Wachstums auch die Möglichkeit von innerer Keimbildung im Cu_2O eingeschlossen wäre (10).

7. H_2 -Reduktion von Oxidschichten

Die in dieser Arbeit ausgeführten Versuche müssen noch durch eine letzte Feststellung ergänzt werden, die bei Reduktion der Oxidschichten an verschiedenen Proben gemacht wurde. Im Verlauf von Meßreihen bei $300^\circ C$, wobei eine Probe mehrmals oxydiert und reduziert wurde, konnte jeweils gegen Ende der Reduktion ein starker Suszeptibilitätsanstieg beobachtet werden, der mit Erhöhung der Temperatur nach beendigter Reduktion zunahm. Den Vorgang veranschaulicht die Abb.22: Die Suszeptibilität nahm zu-

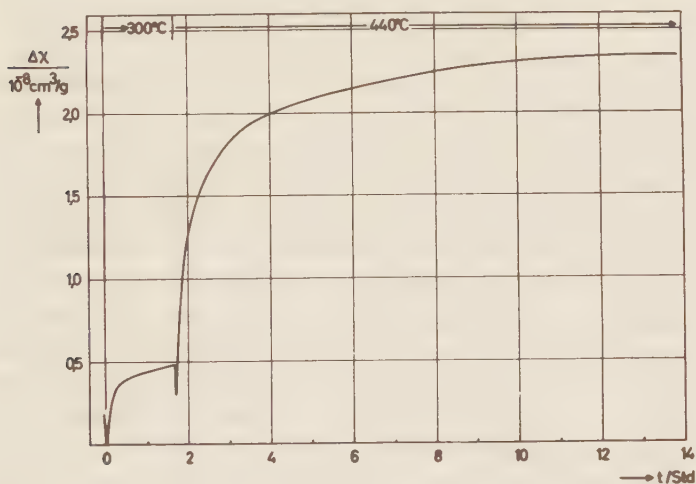


Abb.22 H_2 -Behandlung einer frischreduzierten Probe:
1,85 g, 99,999% Cu, 72 cm^2 , $300^\circ C$, 300 Torr H_2

nächst ab, durchlief ein scharfes Minimum und stieg dann wieder an ($t=0$). Erhöhte man die Temperatur auf $440^\circ C$, so nahm die Suszeptibilität wieder ab, um daraufhin steil anzusteigen. Nach 10 Std. hatte die Suszeptibilität etwa um $2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3/\text{g}$ zugenommen und änderte sich nur noch wenig. Während dieses ganzen Prozesses blieb das Gewicht besser als auf $5 \mu\text{pd}$ konstant.

Dieser Vorgang konnte nur bei Reduktion von Oxidschichten festgestellt werden. Tempern frischer Bleche in H_2 bewirkte keine oder nur eine leichte Suszeptibilitätszunahme, die um ein bis zwei Größenordnungen unter der Änderung in Abb.22 lagen. Der Effekt trat besonders an Proben auf, die bei $300^{\circ}C$ reduziert wurden und Oberflächen von 70 bis 90 cm^2 hatten. Bei Reduktion der Bleche von 3 cm^2 Oberfläche bei $510^{\circ}C$ war die Suszeptibilitätszunahme wieder um ein bis zwei Größenordnungen geringer. Die Suszeptibilitätszunahme in Abb.22 konnte durch Ausheizen der Probe im Vakuum bei $750^{\circ}C$ rückgängig gemacht und bei erneuter H_2 -Behandlung qualitativ reproduziert werden. Daneben hing die Suszeptibilitätszunahme von der Reinheit der Proben ab: sie vergrößerte sich mit zunehmender Verunreinigung. Diese Erscheinungen konnten auch bei Reduktion von Kupferpulver im Temperaturbereich $110^{\circ}C$ bis $180^{\circ}C$ festgestellt werden (1): dort zeigte das reinste Pulver keinen Suszeptibilitätsanstieg. Die scharfen, nach unten zeigenden Spitzen der Suszeptibilitätskurve sind leicht zu erklären: bei $t < 0$ wird die insgesamt paramagnetische Oxidschicht abgebaut. Da die Geschwindigkeit der Reduktion größer ist als die Nachlaufgeschwindigkeit der Regelung, kann zwischen Reduktion von Cu_2O und CuO nicht unterschieden werden, die Suszeptibilität nimmt insgesamt ab. Die Spitze bei $t = 1,7$ Std. ist durch den Temperaturgang der Suszeptibilität der Probe gegeben, der aus vorherigen Messungen bekannt war (Abschnitt 3.9 Tabelle). Dementsprechend konnte beim Abkühlen der Probe von $440^{\circ}C$ auf $300^{\circ}C$ eine Zunahme der Suszeptibilität festgestellt werden.

Oxydierte man eine Probe, die nach Abb.22 mit H_2 behandelt worden war, bei $300^{\circ}C$ in einem Gemisch aus 26 Torr O_2 und 132 Torr N_2 , so nahm die Suszeptibilität zu Beginn sehr rasch ab, wie die folgende Tabelle zeigt:

Zunahme mX (Reduktion) umgerechnet auf 300°C	Abnahme mX (Oxydation) nach 10 Min. nach 1 Std.
$5,25 \cdot 10^{-8}$	$2,1 \cdot 10^{-8}$ $2,4 \cdot 10^{-8}$

in cm^3/g

Nach dem steilen Abfall änderte sich die Suszeptibilität nur noch langsam; die volle Suszeptibilitätszunahme konnte durch die Oxydation, so weit sie verfolgt wurde, nicht rückgängig gemacht werden.

Im folgenden soll eine Deutung des Effektes versucht werden. Für eine Änderung von m gilt

$$(27) \quad \Delta(mX) = \sum \Delta(mX)_i,$$

wobei der Index i sich im weitesten Sinne auf die in der Probe enthaltenen Komponenten verschiedener Suszeptibilität beziehen soll. Wie aus eigenen mikroskopischen Untersuchungen hervorging, bestanden die Oberflächen der reduzierten Kupferproben aus einer feinkörnigen (Korndurchmesser $\approx 1\mu$), polykristallinen Schicht in Übereinstimmung mit Beobachtungen anderer Autoren (52). Unter diesen Bedingungen können wir in der Probe folgende Komponenten i annehmen: Kupfermetall, bestehend aus Ionen und Metallelektronen; Sauerstoff, Wasserstoff, Kupfersauerstoff- und Kupferwasserstoffverbindungen, Wasserstoff- Sauerstoffverbindungen; alle diese Spezies müssen in Bezug auf ihre Lokalisierung in der Schicht unterschieden werden, wobei drei Zonen hervorzuheben sind: das Metallinnere, Korngrenzen und die Oberfläche gegen die Gasphase. Bei den sorbierten Stoffen sind noch verschiedene Modifikationen wie molekulare und atomare Adsorption, Chemisorption oder Lösungen zu berücksichtigen. Als weitere Komponenten sind Probenverunreinigungen zu betrachten, die in der Schicht wiederum in verschiedenen Modifikationen vorliegen können und zusammen mit den sorbierten Stoffen die Aufspaltung in Komponenten i weiter vervielfachen.

Betrachten wir rein hypothetisch zunächst Reaktionen, die einen Stoffaustausch der Probe mit der Gasphase erfordern, und zu einer Änderung $\Delta(m\chi) > 0$ führen können. Als solche Reaktionen kommen in Betracht (Zahlen hinter verschiedenen Stoffen sollen die Indizes in den darauffolgenden Gleichungen bezeichnen):

- a) Sorption von atomarem Wasserstoff 1:

$$\Delta(m\chi) = \chi_1 \Delta m_1$$

- b) Chemisorption oder Lösung von atomarem Wasserstoff 1 unter Elektronenaustausch mit den Cu^+ -Ionen 2 des Metallgitters, wobei bei Elektronenaufnahme des Wasserstoffs Cu^{++} -Ionen 3 und bei Elektronenabgabe Cu-Atome 4 entstehen:

$$\left. \begin{aligned} \Delta(m\chi) &= \chi_2 \Delta m_2 + \chi_3 \Delta m_3 = (\chi_3 - \chi_2) \frac{M_2}{M_1} \Delta m_1 \\ \Delta(m\chi) &= \chi_2 \Delta m_2 + \chi_4 \Delta m_4 = (\chi_4 - \chi_2) \frac{M_2}{M_1} \Delta m_1 \end{aligned} \right\} \Delta(m\chi) = \Delta \chi_2 \frac{M_2}{M_1} \Delta m_1$$

- c) Analoge Vorgänge zu b) zwischen Wasserstoff 1 und Fremdatomen bzw. -Ionen 2, wofür hauptsächlich Übergangselemente, deren d-Elektronen ausgetauscht werden können, in Frage kommen:

$$\Delta(m\chi) = \Delta \chi_2 \frac{M_2}{M_1} \Delta m_1 ;$$

lassen wir n-fachen Elektronenaustausch bei n-fach an einem Fremdatom chemisorbiertem H-Atom zu, so gilt entsprechend $\Delta(m\chi) = \Delta \chi_2^{(n)} \frac{M_2}{n M_1} \Delta m_1$, wobei $\Delta \chi_2^{(n)}$ die Suszeptibilitätsdifferenz des Fremdstoffs nach n-fachem Elektronenaustausch ist.

- d) Bildung von Kupferhydriden CuH_n 2 aus den Elementen Kupfer 0 und Wasserstoff 1: Dieser Fall kann wie der Mehrfachelektronenaustausch unter c) behandelt werden:

$$\Delta(m\chi) = \Delta\chi_2^{(n)} \frac{M_2}{nM_1} \Delta m_1$$

e) Desorption von diamagnetisch sorbiertem Sauerstoff
4 oder Wasser 5:

$$\left. \begin{aligned} \Delta(m\chi) &= \chi_4 \Delta m_4 \\ \Delta(m\chi) &= \chi_5 \Delta m_5 \end{aligned} \right\} \chi < 0; \Delta m < 0$$

Die Suszeptibilität von Übergangselementen und Wasserstoff ist in unserem Fall in erster Näherung durch den Elektronenspin der ungepaarten Elektronen (49) bestimmt und ergibt bei z ungepaarten Elektronen

$$(28) \quad \chi = \frac{L}{M} \frac{z(z+1)\mu_0^2}{3kT} = \chi(z)$$

μ_0 = Bohrsches Magneton

L = Loschmidt Zahl

M = Molekular- bzw. Atomgewicht

Die diamagnetischen Suszeptibilitäten in e) sind um mehrere Größenordnungen kleiner als (z) . Bringen wir die Gleichungen in a) bis e) auf die Form $\Delta(m\chi) = \epsilon \Delta m_1$ und lassen wir in c) und d) den Austausch so vieler Elektronen zu, daß die entsprechende Suszeptibilitätsdifferenz maximal wird (bei Übergangselementen $n=5$), so gilt

$$(29) \quad \Delta(m\chi) = \epsilon \Delta m_1 \leq \frac{7}{3} \chi_1 \Delta m_1$$

In unserem Experiment war $|\Delta m| < 5 \cdot 10^{-6}$ g, so daß nach Glchg. (29) und $\chi_1(440^\circ\text{C}) = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$ $\Delta(m\chi) < 6 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3$ wird gegenüber $4 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3$ nach Abb.22. Damit fallen die Möglichkeiten a) bis e) außer Betracht.

Betrachten wir also Reaktionen, die in der Probe ablaufen können, wobei $\sum \Delta m_i = 0$ bleibt:

f) An der Oberfläche adsorbierter molekularer Wasserstoff 1 geht in Wasserstoff 2 mit ungepaarten Elektronen ($S = 1$) über:

$$\Delta(m\chi) = \chi_1 \Delta m_1 + \chi_2 \Delta m_2 = (\chi_2 - \chi_1) \Delta m_2 \approx \chi_2 \Delta m_2$$

Nehmen wir wieder reinen Spinnmagnetismus an, so kann χ_2 nach (28) für $z=2$ und $M=2M_1$ berechnet werden, so daß $\Delta m_2 = \frac{3}{4} \frac{\Delta(m\chi)}{\chi_1}$ ist, und die Zahl ΔN_2 der an dieser Reaktion beteiligten H_2 Moleküle $\Delta N_2 = \frac{3}{8} \frac{\Delta(m\chi)}{M_1 \chi_1} L$ wird.

Um daraus die Oberflächenbelegung zu berechnen, müssen wir eine Annahme über die Rauigkeit der geometrischen Oberfläche der Probe machen. Bei einer halbkugelförmigen Packung ergibt sich ein Rauigkeitsfaktor von 2, so daß die Oberflächenbelegung bei 90 cm^2 geometrischer Oberfläche $\Delta N_2/F = 10 \text{ Moleküle}/\text{\AA}^2$ ist. Diese Oberflächenbelegung ist unwahrscheinlich hoch, so daß auch dieser Fall ausscheidet.

- g) Adsorbierter molekularer Wasserstoff dissoziiert, wandert durch das Gitter oder entlang von Korngrenzen in die Schicht und wird dort von entsprechenden Zentren (Cu-Atomen, Fremdatomen) chemisorbiert. Der entsprechende Effekt ist größenordnungsmäßig derselbe wie bei f) und daher unwahrscheinlich. Ferner sollten in diesem Fall die an der Oberfläche frei gewordenen Plätze wieder von H_2 aus der Gasphase besetzt werden, so daß eine Gewichtsänderung auftreten müßte, die im Widerspruch zur gemessenen Konstanz von $|\Delta m| < 5 \mu\text{pd}$ stünde. Deshalb muß auch der Fall g) ausgeschlossen werden.

Das Wandern von Cu in Positionen, wo es als zweiwertiges Ion oder Atom ein magnetisches Moment haben kann, scheint bei konstanter Geometrie der Schicht ausgeschlossen, es könnte allenfalls durch eine Veränderung der Korngröße in der Oberflächenschicht hervorgerufen werden. Unter den gegebenen Versuchsbedingungen ist ein Sintervorgang in der Schicht möglich. Mit einer Kornvergröße-

rung, der Annäherung der reduzierten Schicht an blockmetallisches Kupfer, sollte sich die Suszeptibilität aber eher zur Suszeptibilität von metallischem Kupfer hin ändern, d.h. abnehmen, so daß die Möglichkeit eines solchen Vorgangs ausgeschlossen bleibt.

- h) Es scheint nur noch ein Prozess in Frage zu kommen: der Aufbau von kollektiv-paramagnetischen Partikeln (53) aus ferromagnetischen Verunreinigungen. Die Suszeptibilität kleiner homogen verteilter ferromagnetischer Partikel läßt sich in erster Näherung beschreiben, indem man jedem aus N paramagnetischen Atomen bestehenden Teilchen das Moment $N\mu_0$ zuschreibt (μ_0 =magn. Moment des einzelnen Atoms). Die Massensuszeptibilität solcher Teilchen ist dann $\chi = N\chi_0$, wenn χ_0 die den Einzelatomen entsprechende Suszeptibilität ist. Nehmen wir an, in der Schicht wandern Fremdatome O, die sich zu ferromagnetischen Teilchen F zusammenballen, so ist nach Glchg. (27), wenn jedes ferromagnetische Teilchen aus N Atomen besteht

$$\Delta(m\chi) = \Delta(m\chi)_F + \Delta(m\chi)_O = (N-1)\chi_0\Delta m.$$

Beim Reinheitsgrad der Probe von 99,999% können sich in der reduzierten Schicht, die etwa 40 mg Cu enthält, $4 \cdot 10^{-7}$ g Fremdatome aufhalten. Soll es sich um Übergangselemente handeln, so kann das magnetische Moment eines Atoms bis zu 6 Bohrschen Magnetonen betragen (Eisen), dem bei 440°C eine Suszeptibilität von etwa $10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$ entspricht. Mit $\Delta(m\chi)$ aus unserem Experiment wird somit

$$N = 1 + \frac{\Delta(m\chi)}{\chi_0\Delta m} \approx 100.$$

Wenn sich also alle ferromagnetischen Fremdatome in der reduzierten Schicht zu Teilchen von je 100 Atomen zusammenschließen, ist die in unserem Versuch festgestellte Änderung $\Delta(m\chi)$ erreicht. Läßt man noch größere Teilchenzahlen N zu, was durchaus wahrscheinlich ist,

so genügt bereits ein Bruchteil der Probenverunreinigungen, z.B. Verunreinigungen in einer dünnen Oberflächenschicht, um denselben Effekt zu erzeugen.

Wir müssen nach allen Überlegungen den zuletzt erwogenen Fall h) als gegeben annehmen. Die größer werdende $m\chi$ -Zunahme mit wachsender Probenverunreinigung spricht dafür. Der Umstand, daß die Suszeptibilitätszunahme in erster Linie an reduzierten Blechen auftrat, kann so gedeutet werden: Bei der Zurückbildung des Kupfermetalls in Form einer polykristallinen Schicht durch Reduktion werden die Verunreinigungen aus dem Kupfermetall vorwiegend in Korngrenzen und an der Oberfläche ausgeschieden. Dort sind sie auf Grund von Korngrenzen- und Oberflächenwanderung besonders beweglich und reichern sich an bestimmten Stellen zu eigenen Phasen an. In den Ausgangsblechen befinden sich die Fremdstoffe hauptsächlich in gelöster Form im Gitter und sind entsprechend unbeweglich. Daß der Effekt an kleineren Blechen bei höherer Reduktionstemperatur kleiner war, ist verständlich: Die reduzierten Schichten bestanden bei höheren Temperaturen aus größeren Körnern ($5-15\mu$ bei 510°C gegenüber 1μ bei 300°C), ferner konnten für den Effekt hauptsächlich die unmittelbar in der Oberfläche befindlichen Verunreinigungen und Oberflächenwanderung verantwortlich sein. Dazu steigt mit wachsender Temperatur die Lösungstendenz der Fremdstoffe und sinkt die Magnetisierung ferromagnetischer Teilchen. Die Zurückführung der Suszeptibilitätszunahme bei Oxydation der Proben erklärt sich dadurch, daß viele Oxide der Übergangselemente paramagnetisch oder antiferromagnetisch sind, so daß bei Oxydation der Kollektivparamagnetismus verloren geht. Zudem dürfte der Oxydationsvorgang durch Diffusion der Metallionen im Oxidgitter auch zerstreuernd auf die Verunreinigungen wirken, so daß ferromagnetische Partikel dadurch zerstört werden. Das

Abbauen der Suszeptibilitätszunahme durch Vakuumtemperierung läßt sich am einfachsten durch Oxydation erklären, was bei der Dichtigkeit der Apparatur und der Saugleistung der Pumpen ohne weiteres möglich war. Es ist anzunehmen, daß auf Grund der geringeren Reaktionsenthalpien von Kupfer mit Sauerstoff im Vergleich zu anderen Übergangselementen bei geringem Druck vorzugsweise die Übergangselemente oxydieren, indem sogar Kupferoxide reduziert werden. Die bei Oxydation einer mit H_2 reduzierten Probe sprunghafte Abnahme der Suszeptibilität spricht dafür, daß der beschriebene Effekt, der Aufbau von ferromagnetischen Partikeln aus den Verunreinigungen, sich unmittelbar in der Probenoberfläche abspielen muß. Daß bei Oxydation nicht die volle Suszeptibilitätsabnahme rückgängig gemacht wurde, kann darauf beruhen, daß aus ferromagnetischem Eisen ferromagnetisches Fe_3O_4 entsteht, und ist zudem durch das Entstehen von CuO in der Oxidschicht bedingt.

Soweit die dieser Arbeit zu Grunde liegenden Experimente interpretiert werden können, muß die Zunahme der Suszeptibilität bei H_2 -Behandlung reduzierter Kupferoxidschichten auf ferromagnetische Verunreinigungen zurückgeführt werden. Ob Wasserstoff bei den auftretenden Reaktionen eine katalytische Rolle spielt, kann nicht beantwortet werden. Dies wäre jedoch durch Versuche mit anderen Reduktionsmitteln (z.B. CO) aufzuklären. Weiteren Aufschluß über den Mechanismus der Reaktion können Experimente an extrem reinen Kupfermetallen, definierten Legierungen oder aufgedampften Verunreinigungen bringen. Allgemein sollten sich bei Atomen, die ferromagnetische Phasen bilden können, durch Suszeptibilitätsmessungen Mechanismen der Oberflächendiffusion klären lassen.

Im vorhergehenden Abschnitt bestand die Vorbehandlung der Proben bei einigen Versuchen in der Reduktion einer Oxidschicht. Die darauffolgende Oxydation begann dabei stets mit einer negativen Änderung der Suszeptibilität, die größer war, als der Bildung von reinem Cu_2O entsprach. In diesen Fällen mußte der Nullpunkt der Suszeptibilitätskurven extrapoliert werden, wobei das Profil der Rechteckimpulse nach Abb.12 verwendet wurde. Eine solche Korrektur ist in Abb.10b bei $t = 0$ vorgenommen worden.

8. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde an Hand von gleichzeitigen kontinuierlichen Messungen von Gewicht und Suszeptibilität die Oxydation von Kupfer untersucht. Die Meßanordnung vereinte eine gravimetrische und eine Torsionswaage, so daß bei Gewichts- und Suszeptibilitätsänderungen der Proben ein zweidimensional beweglicher Waagebalken in vertikaler und horizontaler Richtung ausgelenkt wurde. Diese Auslenkungen wurden durch geeichte Gegenkräfte automatisch kompensiert.

Die Meßergebnisse weisen bei konstantem Druck und konstanter Temperatur einheitlichen Charakter auf: Als erstes Reaktionsprodukt erscheint Cu_2O . Allmählich bildet sich CuO , das zunehmend rascher wächst, indem es das Cu_2O sogar zurückdrängt, bis sich bei längeren Versuchsdauern ein zeitlich konstantes, temperaturabhängiges Verhältnis der beiden Oxide einstellt, bei dem die Reaktion parabolisch wird.

Dieser Versuchsverlauf wird an Hand zweier Modelle erklärt: Die erste Phase der Oxydation ist durch die Bil-

dung einer geschlossenen Deckschicht von CuO bestimmt, was dadurch erschwert ist, daß sich das langsamer wachsende Oxid CuO auf dem schneller wachsenden Cu₂O formieren soll. Maßgebend für das Wachstum einer geschlossenen CuO-Deckschicht ist die Geschwindigkeit der Reaktion $\text{Cu}_2\text{O} \longrightarrow \text{CuO} + \text{Cu}$. Eine geschlossene Deckschicht von CuO bildet sich erst aus, wenn die Geschwindigkeit dieser Reaktion mit der Geschwindigkeit des Schichtwachstums vergleichbar wird.

Die zweite Phase des Schichtwachstums beginnt damit, daß die Gleichgewichte der Reaktionen an den verschiedenen Phasengrenzen praktisch eingestellt sind, wozu die CuO-Schicht eine bestimmte Dicke erreichen muß. Der Oxydationsvorgang läßt sich in diesem Stadium durch einen Teilchenstrom in jeder Oxidphase beschreiben, wobei der Strom im CuO zum Schichtwachstum an der Phasengrenze zum Gasraum führt, und die Differenz der Ströme in die Phasenumwandlung zwischen Cu₂O und CuO fließt. Dabei ist die parabolische Wachstumsgeschwindigkeit umgekehrt proportional zum Molenbruch von CuO in der Oxidschicht. Dieser Zustand der Reaktion geht asymptotisch in das von Valensi (51) beschriebene parabolische Wachstum bei konstanter Zusammensetzung der Deckschicht über.

Der Verlauf der Oxydation von ungetemperten kaltgewalzten Blechen läßt sich unter der Annahme von mechanischen Spannungen in der Oxidschicht deuten, die die Gleichgewichte der Phasengrenzreaktionen verschieben.

Beim Tempern frisch reduzierter Oxidschichten in Wasserstoff macht sich eine starke Zunahme der Suszeptibilität bemerkbar, die durch den Aufbau ferromagnetischer Partikel aus den Probenverunreinigungen erklärt wird.

Literaturverzeichnis

- (1) H.Heller, W.Jaenicke: Z.phys.Chem. NF 38 (1963) 333
- (2) W.Jost, H.Rüter: Z.phys.Chem. (B) 21 (1933) 48
- (3) W.H.Brattain: Rev.mod.Phys. 23 (1951) 203
- (4) F.L.Weichmann: Phys.Rev. 117 (1960) 998
- (5) M.O'Keefe, W.J.Moore: J.chem.Phys. 36 (1962) 3009
- (6) C.Wagner, H.Hammen: Z.phys.Chem. (B) 40 (1938) 197
- (7) H.Wieder, A.W.Czanderna: J.phys.Chem. 66 (1962) 816
- (8) A.W.Czanderna: J.phys.Chem. 69 (1965) 3607
- (9) R.Kuzel: Czech.J.Phys. B11 (1961) 133
- (10) M.O'Keefe, F.S.Stone: Proc.Roy.Soc.(London) A267 (1962) 501
- (11) K.Hauffe: Reaktionen in und an festen Stoffen, Springer-Verlag Berlin-Heidelberg-New York (1966)
- (12) W.J.Moore, Y.Ebisuzaki, J.A.Sluss: J.phys.Chem. 62 (1958) 1438
- (13) J.A.Sluss jr.: Diss.Abstr. 23 (1962) 1947
- (14) M.O'Keefe, F.S.Stone: J.Phys.Chem.Solids 23 (1962) 261
- (15) A.W.Czanderna, H.Wieder: J.chem.Phys. 39(2) (1963) 489
- (16) R.W.Rühl: Z.Physik 176 (1963) 409
- (17) M.M.Robertson, P.G.Shewmon: J.chem.Phys. 39 (1963) 2330
- (18) M.L.B.Rao, A.Damjanovic, J.O'M.Bockris: J.phys.Chem. 67 (1963) 2508
- (19) J.D.Cotton, P.J.Fensham: J.phys.Chem. 68(5) (1964) 1052
- (20) G.Ertl: Surface Science(7) (1967) 309
- (21) E.Menzel, B.Schichler, W.Stössel: Colloq.Intern.Centre Nat.Rech.Sci. (Paris) 122 (1963) 105
- (22) Y.Bouillon-Nyssen, F.Bouillon, J.Stevens: Compt.rend. 249 (1959) 2571
- (23) R.B.Marcus, L.O.Brockway: Inorg.Chem. 2 (1963) 489
- (24) L.O.Brockway, R.B.Marcus, A.P.Rowe: Single Cristal Films, Proc.Int.Conf.Blue Bell., Pa (1963) 231 (Pub.1964)
- (25) J.Bénard, F.Grønlund, J.Ondar, M.Duret: Z.Elektrochem. 63 (1959) 799
- (26) G.E.Rhead: Trans.Farad.Soc. 61 (1965) 797

- (27) A.Rönquist, H.Fischmeister: J.Inst.Met. 89 (1960-61) 65
- (28) M.Perdureau, J.Bardolle: Compt.rend. 256(23) (1963) 4895
- (29) C.Wagner: Z.phys.Chem.(B) 21 (1933) 25
- (30) N.Cabrera, N.F.Mott: Rep.Progr.Phys. 12 (1948-49) 163
- (31) K.Hauße, B.Ilschner: Z.Elektrochem. 58 (1954) 382
- (32) T.B.Grimley, B.M.W.Trappnell: Proc.Roy.Soc(A) 227 (1955) 387
- (33) Kubaschewski and Hopkins: Oxidation of Metals and Alloys London Butterworths (1962)
- (34) J.L.Meijering, M.L.Verheijke: Acta Met. 7 (1959) 331
- (35) D.E.Davies, U.R.Evans, I.N.Agar: Proc.Roy.Soc. 225 (1954) 443
- (36) W.Jaenicke, S.Leistikow, A.Stadler, L.Albert: Mem. Scient.Rev.Metallurg. LXII (1965) 231
- (37) K.R.Lawless, A.T.Gwathmey: Acta Met. 4 (1956) 153
- (38) F.J.Bradshaw, R.H.Brandon, C.Wheeler: Acta Met. 12 (1964) 1057
- (39) R.F.Tylecote: J.Inst.Met. 81 (1952-53) 681
- (40) A.Rönquist: J.Inst.Met. 91 (1962-63) 89
- (41) R.F.Tylecote: J.Inst.Met. 78 (1950-51) 327
- (42) R.F.Tylecote: J.Inst.Met. 78 (1950-51) 301
- (43) R.F.Tylecote: Metallurgia 53 (1956) 191
- (44) G.Valensi: Pittsburg Intern.Conf.Surf.React. (1948) 156
- (45) A.Dravnies: J.A.C.S. 72(8) (1950) 3761
- (46) J.P.Dennison, A.Preece: J.Inst.Met. 81 (1952-53) 229
- (47) F.Bouillon, G.v.d.Schrick: J.chim.Phys. 59 (1962) 317
- (48) P.J.Fensham: Dissertation Bristol (1952)
- (49) P.W.Selwood: Magnetochemistry Interscience Publishers, INC., New York (1956)
- (50) M.Garber, W.G.Henry, H.G.Hoeve: Can.J.Phys. 38 (1960) 1595
- (51) G.Valensi: Acad.Sci.Paris 203 (1936) 1252
- (52) Y.N.Trehan: Z.anorg.Chem. 318 (1962) 107
- (53) P.W.Selwood: Adsorption and Collective Paramagnetism, New York, Academic Press Inc.(London) LTD. (1962)
- (54) H.H.Uhlig: Corrosion Sci. 7 (1967) 325
- (55) J.Paidassi: Acta Met. 6 (1958) 216

Lebenslauf

Am 5.1.1934 wurde ich, Hannes Heller, als Sohn des kaufmännischen Angestellten Herbert Heller und seiner Ehefrau Johanna in Tetschen a. Elbe geboren.

Dort besuchte ich vier Klassen Volksschule und ein halbes Jahr Oberschule. Durch die Kriegsumstände nach Westdeutschland gelangt, besuchte ich von 1946 an in Nördlingen (Bayern) die Oberrealschule und vom Herbst 1949 bis zum Abitur im Frühjahr 1954 das Realgymnasium in Lörrach (Baden). Im Herbst 1954 begann ich mit dem Studium der Physik an der Technischen Hochschule in Karlsruhe und legte dort im Sommer 1962 die Hauptdiplomprüfung für Physiker ab. Meine Diplomarbeit "Suszeptibilitätsmessungen bei der Oxydation von Kupfer" führte ich am Institut für physikalische Chemie bei Prof.Dr.W. Jaenicke aus. Die Ergebnisse dieser Arbeit wurden in der Zeitschrift für physikalische Chemie veröffentlicht. Im August 1963 wurde ich als Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle am Institut für physikalische Chemie der Universität Erlangen angestellt, wo es meine Hauptaufgabe war, ein physikalisch-chemisches Praktikum zu betreuen.

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hegl, 852 Erlangen, Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990
